

Ellipsometrische Untersuchungen zur Adsorption
und Koadsorption von Sauerstoff und Ethylen
an aufgedämpften Silber- und Goldschichten

von

Eberhard Wittmann

aus

Weissenbrunn am Forst

*Duss
Erlangen
1984*

1985 # 93



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Ellipsometrische Untersuchungen zur Adsorption und Koadsorption von Sauerstoff und Ethylen an aufgedampften Silber- und Goldschichten

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Eberhard Wittmann

aus

Weissenbrunn am Forst

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:

13. Dezember 1984

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. K. Brodersen

Erstberichterstatte:

Prof. Dr. P. Wißmann

Zweitberichterstatte:

Prof. Dr. G. Wedler

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1982 bis Oktober 1984 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. P. Wißmann ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. P. Wißmann danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein ständiges Interesse an ihrem Fortgang und für die intensiven Diskussionen bei der Deutung der Ergebnisse.

Mein Dank gilt auch dem Institutsleiter Herrn Prof. Dr. G. Wedler für sein freundliches Interesse an diesen Untersuchungen und für seine wohlwollende Förderung.

Herrn O'Brien danke ich für die Ausführung der Atomabsorptionsmessungen. Dem Institut für Werkstoffwissenschaften III sei für die Bereitstellung der Hohlkathodenlampen gedankt.

Frau Burkhard und Herrn Puppel danke ich für die Durchführung der elektronenmikroskopischen Untersuchungen. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dipl. Chem. K.-H. Häupl für die Ausführung der röntgenographischen Messungen.

Allen Mitarbeitern des Instituts und vor allem den Angestellten der Glasbläserei, der Institutswerkstatt und der Elektronikwerkstatt danke ich für die regen Diskussionen und die tatkräftige Unterstützung bei der Inbetriebnahme der Meßapparatur.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Apparativer Aufbau	3
2.1.	Ultrahochvakuumapparatur	3
2.2.	Meßzelle	5
2.3.	Abfüllen der Gasampullen	7
2.4.	Schichtdickenbestimmung	7
2.5.	Messung der elektrischen Leitfähigkeit	9
2.6.	Aufbau des Ellipsometers	11
2.7.	Versuchsdurchführung	13
3.	Optisches Meßverfahren	16
3.1.	Justierung des Filmträgers	16
3.2.	Die optischen Konstanten des Filmträgers	18
3.3.	Eichung des Kompensators	19
3.4.	Grundlagen der Ellipsometrie	20
3.4.1.	Beschreibung des elliptisch polarisierten Lichtes	20
3.4.2.	Die Vierzonenmethode in der Ellipsometrie	22
3.5.	Auswertverfahren zur Bestimmung der optischen Konstanten aufgedampfter Metallfilme	24
4.	Theoretische Modellvorstellungen	26
4.1.	Das optische Schichtenmodell	26
4.1.1.	Das Einschichtenmodell	26
4.1.2.	Das Mehrschichtenmodell	27
4.2.	Das extrapolierte makroskopische Modell	29
4.2.1.	Die Lorentz-Lorenz-Beziehung	29
4.2.2.	Die Maxwell-Garnett-Beziehungen	31
4.2.3.	Die EMA-Theorie	33
4.2.4.	Vergleich der verschiedenen Modelle	34
4.3.	Die Oberflächenrauigkeit dünner Metallfilme	34
4.3.1.	Das Fenstermaker-McCrackin-Modell	34
4.3.2.	Anisotropes Maxwell-Garnett-Modell	36
4.3.3.	Die Modelle Maxwell-Garnett-I und Maxwell-Garnett-II	41
4.3.4.	Anwendung des EMA-Modells	43
4.4.	Das freie Elektronengas	46
4.4.1.	Die elektrischen Eigenschaften	48
4.4.2.	Die optischen Eigenschaften	49

4.4.3.	Der Einfluß der Gasadsorption auf die optischen und elektrischen Eigenschaften	51
4.5.	Nicht-klassische Effekte in der Optik	55
5.	Meßergebnisse und Diskussion	57
5.1.	Die reinen Silber- und Goldfilme	57
5.1.1.	Die Struktur der Silber- und Goldfilme	57
5.1.1.1.	Röntgenbeugungsmessungen	57
5.1.1.2.	Elektronenmikroskopische Verfahren	59
5.1.2.	Widerstandsverhalten	63
5.1.3.	Die optischen Eigenschaften der Silber- und Goldfilme	69
5.1.3.1.	Experimentelle Meßergebnisse	69
5.1.3.2.	Anwendung der Drude-Theorie	73
5.1.3.3.	Die Oberflächenrauigkeit der Silber- und Goldfilme	77
5.2.	Die Wechselwirkung der Silberfilme mit Sauerstoff	80
5.2.1.	Die Sauerstoffadsorption bei 295 K und 77 K - Meßergebnisse	81
5.2.2.	Widerstandsverhalten bei der Sauerstoffadsorption	86
5.2.3.	Die optischen Eigenschaften von adsorbiertem Sauerstoff	87
5.2.4.	Vergleich mit Literaturangaben	94
5.3.	Die Wechselwirkung der Silberfilme mit Ethylen	98
5.3.1.	Die Ethylenadsorption bei 295 K	98
5.3.2.	Die Ethylenadsorption bei 77 K	100
5.3.3.	Deutung der Meßkurve	100
5.3.4.	Vergleich mit Literaturangaben	106
5.3.5.	Zusammenfassende Deutung der dielektrischen Eigenschaften von Sauerstoff und Ethylen	107
5.4.	Die Wechselwirkung von Ethylen mit sauerstoffvorbelegten Silberfilmen	110
5.4.1.	Meßergebnisse bei 77 K	110
5.4.2.	Meßergebnisse bei 295 K	113
5.4.3.	Reaktionsmechanismen zur Ethylenoxidation - Literaturvergleich	117
5.5.	Die Wechselwirkung der Goldfilme mit Sauerstoff und Ethylen	119
5.5.1.	Die Sauerstoffadsorption an Goldfilmen - Meßergebnisse	119
5.5.2.	Die Ethylenadsorption an Goldfilmen - Meßergebnisse	121

5.5.3.	Die Koadsorption von Sauerstoff und Ethylen an Goldfilmen	123
5.5.4.	Vergleich mit Literaturangaben	128
5.6.	Ellipsometrische Untersuchungen bei höheren Temperaturen	131
5.6.1.	Die Struktur der reinen Filme	132
5.6.2.	Die optischen Eigenschaften der Filme	137
5.6.3.	Die Wechselwirkung mit Sauerstoff und Ethylen	142
5.6.3.1.	Meßergebnisse	142
5.6.3.2.	Deutung der negativen Werte des Phasenwinkels $\delta\Delta$	150
5.7.	Ellipsometrische Untersuchungen an kalt aufgedampften Silberfilmen	154
5.7.1.	Die reinen Filme	157
5.7.2.	Die Wechselwirkung von Sauerstoff und Ethylen mit den Filmen	158
5.7.3.	Deutung der Meßergebnisse	158
6.	Zusammenfassung	163
7.	Anhang	166
7.1.	Zusammenfassung der elektrischen Daten der Filme	166
7.2.	Computerprogramme	168
7.2.1.	Programm "Para"	168
7.2.2.	Programm "Dielec"	168
7.2.3.	Programm "Fourla"	168
7.2.4.	Programm "Trilay"	168
7.2.5.	Programm "Maxgar"	169
7.2.6.	Programm "Tridru"	169
	Computerausdrucke	170
	Literaturverzeichnis	183

1. Einleitung

Die Ellipsometrie ist eine Technik, die es uns ermöglicht, mit hoher Meßgenauigkeit Schichtdicken und Brechungsindizes dünner Filme oder die optischen Konstanten reflektierender Oberflächen zu bestimmen. Die ersten Studien hierzu wurden von Drude /1/ und Winterbottom /2/ durchgeführt. Da die Lichtwellen nur in eine äußerst dünne Schicht der Metalloberfläche eindringen und dann von dieser reflektiert werden, machen sich störende Einflüsse der umgebenden Atmosphäre und der mechanischen Vorbehandlung besonders bemerkbar.

Erst mit der Einführung der Ultrahochvakuumtechnik konnten definierte Metalloberflächen hergestellt werden, so daß auch die Ellipsometrie zum Studium der Metallkorrosion, der Adsorption, der heterogenen Katalyse und der Oberflächendiffusion herangezogen werden konnte.

Erste Adsorptionsmessungen wurden von Archer und Gobeli /3/ am System Si/O_2 durchgeführt. Es folgten Messungen an Halbleiteroberflächen /4,5/ und später an einkristallinen Metalloberflächen /6/.

In der vorliegenden Arbeit werden die optischen Eigenschaften aufgedampfter polykristalliner Silber- und Goldfilme untersucht. Im Gegensatz zu Einkristallen weisen polykristalline Filme eine raue Oberfläche auf. Deshalb soll geklärt werden, inwieweit die Rauigkeit Einfluß auf die optischen Konstanten nimmt. Ein Vergleich mit den elektrischen Eigenschaften soll Aufschluß darüber geben, ob ein auf den Bereich des anomalen Skineffekts erweitertes Drude-Modell /7,8/ die Meßergebnisse hinreichend erklären kann oder ob EMT-Modelle (Effective Medium Theory) /9,10/ zur Beschreibung der heterogenen Oberfläche herangezogen werden müssen.

Das Schwergewicht der Arbeit soll auf der ellipsometrischen Untersuchung der Primärschritte der Ethylenoxidation an polykristallinen Silberfilmen liegen. Anhand der optischen Eigenschaften wollen wir prüfen, in welchem Maße Wechselwirkungen oder sogar Reaktionen zwischen den beiden Gasen Sauerstoff und Ethylen am Silberkatalysator auftreten. Von besonderem Interesse ist der Vergleich mit Gold. Gold hat praktisch die gleiche Gitterkonstante wie Silber, so daß bei einem unterschiedlichen Adsorptionsverhalten geometrische Effekte auszuschließen sind.

Die erste industrielle Anwendung der selektiven Oxidation von Ethylen an Silberkatalysatoren fand im Jahre 1938 statt. Im Vordergrund des Interesses stehen bis heute das Adsorptionsverhalten der Reaktanten und Produkte an der Katalysatoroberfläche, der Reaktionsmechanismus und die Behandlung der Katalysatoren hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität und Selektivität /11,12/.

In der vorliegenden Arbeit werden zunächst Sauerstoff bzw. Ethylen bei Temperaturen von 77 K und 295 K an Silber- und Goldoberflächen adsorbiert. Diese Systeme wurden bereits in der Literatur intensiv studiert /4,13-20/. Dabei wurden moderne Untersuchungsmethoden, wie die Beugung langsamer Elektronen /15/, die Elektronenverlustspektroskopie /21/, die Photoelektronenspektroskopie /14/ und photoelektrische Messungen /16/ verwendet. In der Mehrzahl der Arbeiten wird versucht, die bei den verschiedenen Temperaturen adsorbierten Sauerstoffspezies zu charakterisieren und auf ihre katalytische Wirksamkeit hinsichtlich der Ethylenoxidation zu überprüfen.

So weit wie möglich wollen wir aus unseren Meßergebnissen Rückschlüsse auf das Adsorptionsverhalten von Sauerstoff und Ethylen ziehen und die gewonnenen Erkenntnisse insbesondere mit photoelektrischen Untersuchungsergebnissen /22/ vergleichen. Dort, wo uns eine Aussage unmöglich erscheint, greifen wir auf Literaturangaben zurück.

Die Ellipsometrie ermöglicht im Prinzip Studien der Ethylenoxidation im technischen Anwendungsbereich. Besonders interessant erschienen uns deshalb ellipsometrische Untersuchungen bei hohen Temperaturen (473 K) und höheren Drucken (10^{-2} bis 10^{-1} Pa) /23/. Über entsprechende Ergebnisse wird ebenfalls berichtet.

2. Apparativer Aufbau

2.1. Ultrahochvakuumapparatur

Abbildung 1 zeigt das Blockdiagramm der Ultrahochvakuumapparatur. Die kombinierte Metall-Glas-Apparatur erweist sich als mechanisch stabil und ist nahezu vibrationsfrei, was eine wesentliche Voraussetzung für die Adsorptionsmessungen darstellt. Das Vorvakuum wird mit zwei Sorptionspumpen, das Ultrahochvakuum (UHV) mit einer Ionenzerstäuberpumpe mit einem Saugvermögen von 60 l/s (Fa. Varian) erzeugt. Getterpumpe und Adsorptionspumpe können jeweils vom Glasteil durch kupfergedichtete Eckventile abgetrennt werden. Ein Metall-Glas-Übergang verbindet den Pumpenteil mit der eigentlichen Meßapparatur. Der Glasteil kann durch ein Kugelschliffventil bei Gasadsorptionsmessungen von der Pumpe abgetrennt werden. Die Gaszugaben erfolgen aus einzelnen Glasampullen; die Ampullen werden mit Zertrümmerungsventilen geöffnet. Der bewegliche Metallbalg dient zur Grobjustierung der Meßzelle in einer kardanischen Aufhängungsvorrichtung. Die Gesamtdruckmessung erfolgt im Vorvakuumteil mit einem Thermotron, im UHV-Teil mit zwei Ionisationsmanometern (Leybold, IR 411, Varian, VI 971 0015).

Im Vorabdruckkolben werden Reiter aus spektralreinen Silber- bzw. Golddrähten an einer Wolframwendel zu einer festhaftenden Kugel geschmolzen und das Silber (Gold) durch Abdampfen eines Vorfilms vorgereinigt.

Der gesamte Pumpstand ist mit Ausnahme des Vorvakuumteils bis 533 K ausheizbar. Damit kann ein Enddruck von kleiner als $5 \cdot 10^{-8}$ Pa erreicht werden.

Um eine Überhitzung der optischen Bauteile des Ellipsometers zu vermeiden, kann der auf Rollen gelagerte Pumpstand während des Ausheizvorgangs auf Stahlschienen aus dem Strahlengang des Ellipsometers herausgefahren werden. Zur Messung wird der Pumpstand mit der Meßzelle wieder zurückgefahren.

2.2. Meßzelle

Die Meßzelle ist in Abbildung 2 gezeigt. Sie ist vollständig aus Glas gefertigt und ist über einen Glasstutzen mit der UHV-Apparatur verbunden. Der Filmträger T besteht aus einer optisch plan geschliffenen Platte aus Wolframeinschmelzglas (Abmessungen 42 mm x 54 mm). Zur Messung des elektrischen Widerstandes und der Temperatur sind vier Wolframstifte eingelassen. Die Zuleitungen für die Widerstandsmessungen sind aus Pt-Draht gefertigt, für das Thermoelement wird ein Pt/Rh-Draht verwendet.

Der Träger kann von der Innenseite her mit Hilfe eines Kühl- oder Wärmebades auf die gewünschten Temperaturen gekühlt bzw. geheizt werden. Dazu muß der Pumpstand nicht aus dem Strahlengang herausgefahren werden. Eine Neujustierung der Meßzelle braucht damit nicht durchgeführt zu werden.

Die Meßzelle selbst besteht aus Duran 50 Glas (Schott und Gen.). Die Ein- und Austrittsfenster der Zelle sind aus planparallelen Quarzscheiben mit ca. 1 mm Dicke (Durchmesser 30 mm) gefertigt. Über mehrere Übergangsgläser sind die Quarzfenster mit der Meßzelle verbunden. Ein- und Austrittsöffnung sind geometrisch so angeordnet, daß der einfallende und der reflektierte Lichtstrahl einen Winkel von ca. 140° einschließen. Um eine Feinjustierung zu ermöglichen, ist die Meßzelle in einer kardanischen Aufhängevorrichtung gehalten. Die Meßzelle kann um die horizontale Achse gekippt werden; man erreicht damit eine exakte Strahlenführung des reflektierten Lichtes im Ellipsometer.

Die Silber- und Goldfilme werden durch Abdampfen der an der Wolframwendel haftenden Metallkugel auf den Glasträger niedergeschlagen. Die Wendel befindet sich ca. 100 mm vom Träger entfernt, um eine möglichst homogene Verteilung der Metallschicht zu gewährleisten. Die Wendel wird über Wolframsteher von außen direkt geheizt. Die Temperatur des Trägers während des Aufdampfvorgangs beträgt in den meisten Fällen 295 K.

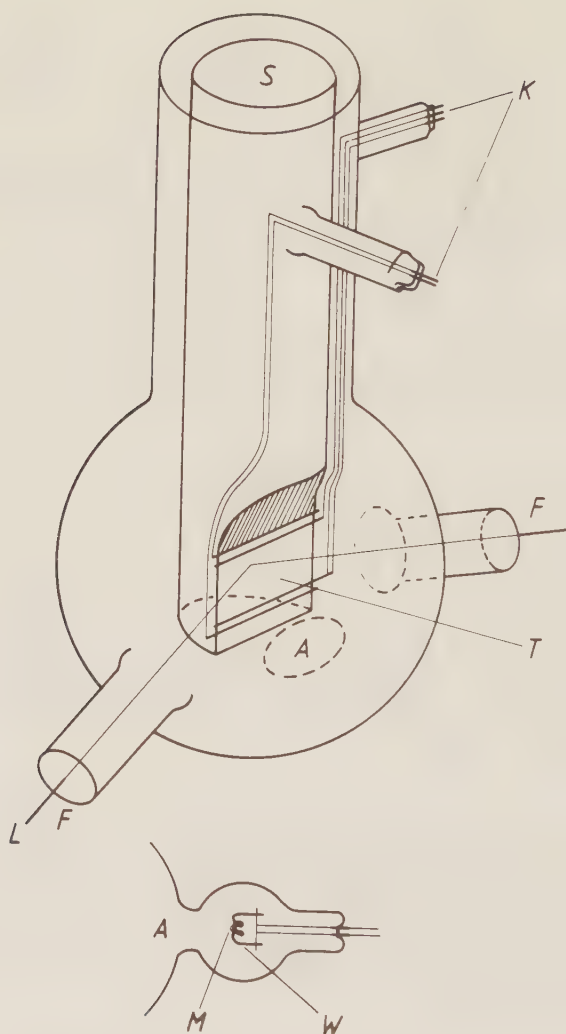


Abb. 2 Meßzelle (F Quarzfenster, K Kontakte für Widerstands- und Temperaturmessung, L Laserstrahl, M Metallkugel, S Einfüllstutzen, T Filmträger, W Wolframwendel).

2.3. Abfüllen der Gasampullen

Die bei Adsorptionsmessungen verwendeten Gase Sauerstoff und Ethylen werden aus Glasampullen, die am Ampullenrechen angesetzt sind, über Zertrümmerungsventile der Apparatur zugeleitet. Die Glasampullen selbst werden an getrennten Quecksilber-UHV-Glaspumpständen mit den hochreinen Gasen gefüllt.

Sauerstoff wird durch Erhitzen von Bariumperoxid auf 700 K in einem auf 10^{-8} Pa evakuierten Glaspumpstand hergestellt und auf Ampullen abgezogen. Der gewünschte Druck kann über ein McLeod-Manometer exakt eingestellt werden.

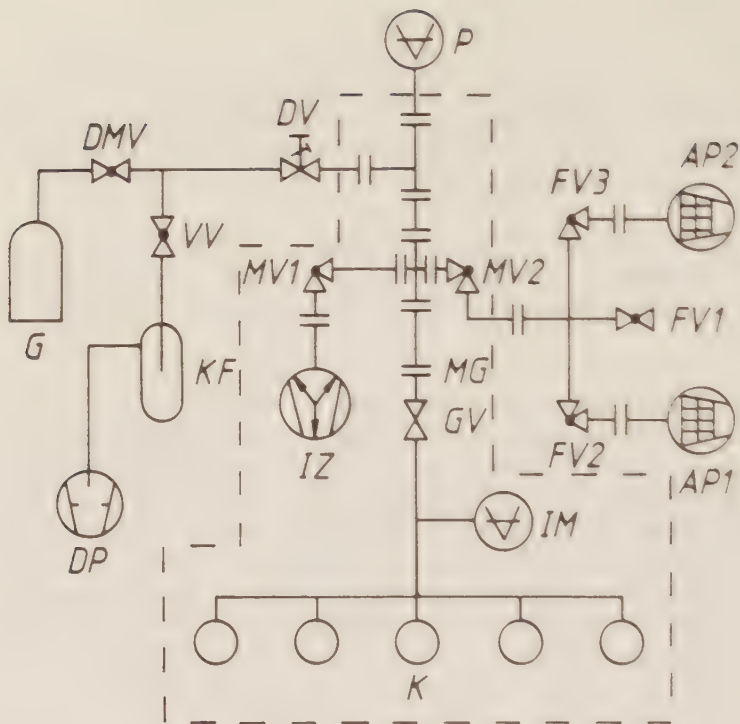
Ethylen wurde zunächst aus Stahlflaschen (Fa. Messer-Griesheim, 99,95 % Reinheit) in einem separaten Pumpstand auf Einliter-Glaskolben abgefüllt. Der Druck von etwa 40 mbar konnte mit einem Pirani-Manometer kontrolliert werden (Abbildung 3). Anschließend wurde das Ethylen am oben beschriebenen Glaspumpstand auf Glasampullen ($V = 20 \text{ cm}^3$, $p = 1.0 \cdot 10^{-2}$ bis $1.0 \cdot 10^{-1}$ mbar) verteilt. Die Kühlfallen des Quecksilberpumpstandes wurden dabei mit einer Mischung aus Aceton und Trockeneis auf 195 K gekühlt, um ein Kondensieren des Ethylens zu vermeiden (Dampfdruck des Ethylens bei 77 K: $2.5 \cdot 10^{-3}$ mbar, bei 195 K: 3.5 bar /24/).

2.4. Schichtdickenbestimmung

Zur Berechnung der optischen Konstanten der aufgedampften Silber- und Goldfilme ist eine unabhängige Schichtdickenbestimmung notwendig. Dazu wird nach Beendigung der Messung der Silberfilm mit konzentrierter Salpetersäure abgelöst. Gold löst sich entsprechend in Königswasser (HNO_3/HCl). Nach geeigneter Verdünnung erfolgt die Massenbestimmung mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie. Bei Berücksichtigung des Verdünnungsgrades erhält man schließlich die gemittelte Schichtdicke nach

$$d = \frac{m}{\rho \cdot A} \quad (1)$$

m ist die Masse, ρ die Dichte des kompakten Metalls ($\rho_{\text{Ag}} = 10.5 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{Au}} = 19.28 \text{ g/cm}^3$ /25/) und A die effektive Filmfläche ($A = 20.38 \pm 0.26 \text{ cm}^2$).



- | | |
|-------------------------|----------------------------|
| AP Adsorptionspumpe | IZ Ionenzerstäuberpumpe |
| DMV Druckminderventil | K Glaskolben |
| DP Drehschieberpumpe | KF Kühlfalle |
| DV Dosierventil | MG Metall-Glas-Übergang |
| FV Federbalgventil | MV Metallventil |
| G Gasbombe | P Pirani-Manometer |
| GV Glasventil | VV Ventil, Viton gedichtet |
| IM Ionisationsmanometer | |

Abb. 3 Abfüllpumpstand.

Mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie können nur gemittelte Schichtdicken bestimmt werden. Aufgrund der Aufdampfgeometrie muß mit einer unterschiedlichen Schichtdicke über die gesamte Trägerfläche gerechnet werden. Um die Fehler möglichst klein zu halten, sollte der Lichtstrahl in der Mitte der Filmfläche auftreffen, und der Abstand der Aufdampfwendel vom Glasträger sollte groß sein. Nimmt man die Aufdampfquelle als punktförmig an, berechnet sich für einen Punkt P im Abstand r von der Mitte der Filmfläche /26/ die Schichtdicke zu

$$d(r) = d_0 \left(1 + \left(\frac{r}{R}\right)^2\right)^{-3/2}. \quad (2)$$

R ist der Abstand der Aufdampfquelle von der Filmoberfläche. Eine Abschätzung zeigt, daß bei Berücksichtigung aller Fehlerquellen mit einem mittleren Fehler der Schichtdickenbestimmung von ca. 5 % zu rechnen ist. Der Fehler der optischen Konstanten liegt dann unterhalb dieses Wertes.

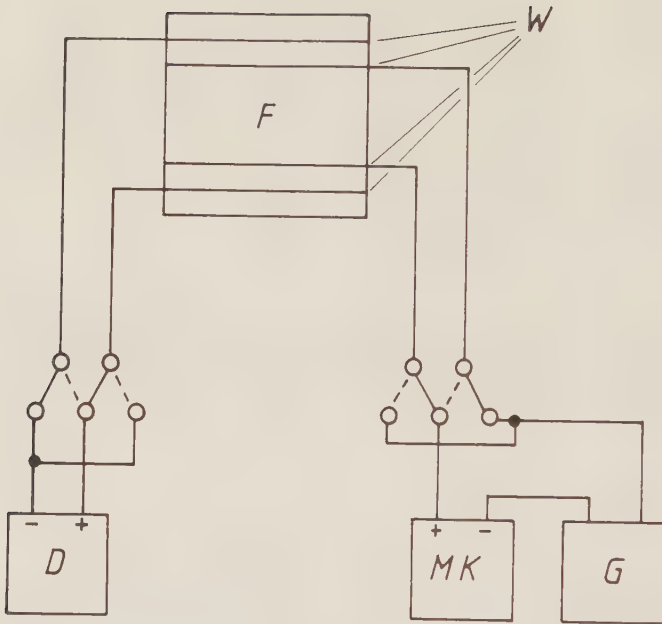
2.5. Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Während des Aufdampfvorgangs wird der Widerstand in situ mit einem herkömmlichen Digitalmultimeter gemessen. Der exakte Ohmsche Widerstand wird dann mit der Vierpolmethode /27/ bestimmt (Abbildung 4). Über die beiden äußeren Wolframstifte wird ein konstanter Strom ($I = 100 \mu A$) vorgegeben und an den beiden inneren Stiften die benötigte Kompensationsspannung abgegriffen. Als Stromgeber wird ein Digistant (Fa. Burster Präzisionsmeßtechnik) verwendet, als hochohmiges Voltmeter dient ein Mikromat-Kompensator Typ 9303. Der Nullabgleich kann über ein Spiegelgalvanometer exakt eingestellt werden. Auftretende Thermospannungen lassen sich durch mehrmaliges Umpolen der Stromrichtung und Mittelung der Spannungswerte eliminieren. Der Widerstand kann auf diese Weise bis zu einer Genauigkeit von $\pm 0.5 m\Omega$ bestimmt werden.

Der spezifische Widerstand ρ wird aus dem gemessenen Widerstand R und der analytisch ermittelten Schichtdicke d bestimmt /28/:

$$\rho = \frac{R \cdot d}{F}. \quad (3)$$

Der dimensionslose Geometrie-Faktor F berechnet sich aus dem Verhältnis des Abstandes der inneren Wolframstifte und der Breite des Glasträgers. Für die



D Digistant (Stromgeber)
F Filmträger
G Spiegelgalvanometer
MK Mikromat (Kompensator)
W Wolframstifte

Abb. 4 Elektrische Schaltung zur Widerstandsmessung
(Vierpolmethode).

Glasplatte ergibt sich ein Geometrie-Faktor von $F = 0.65$.

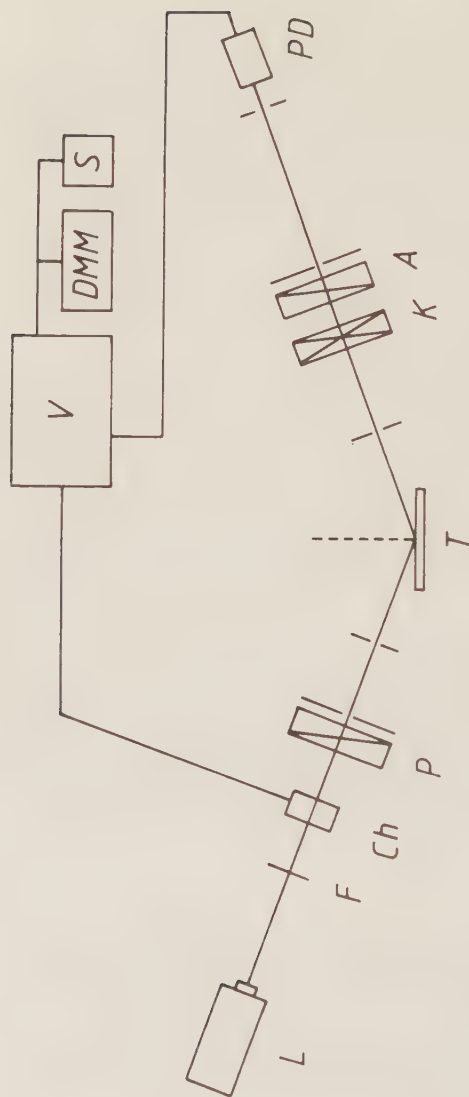
2.6. Aufbau des Ellipsometers

Die ellipsometrischen Winkel Δ und ψ werden mit einem Ellipsometer der Firma Rudolph Research U.S.A. (Typ 43603-200E) mit Quarzoptik gemessen. Die Anordnung des Strahlengangs im Ellipsometer ist in Abbildung 5 gezeigt. Der Aufbau ist so gewählt, daß der Kompensator K zwischen Träger und Analysator lokalisiert ist. Die Teilkreise von Polarisator, Kompensator und Analysator lassen sich auf 0.01° genau einstellen, der Einfallswinkel kann am Teilkreis der Ellipsometerbasis ebenfalls auf $1/100^\circ$ abgelesen werden. Streulicht wird mit Hilfe mehrerer Blenden herausgefiltert.

Als Lichtquellen werden Helium-Neon-Gaslaser verwendet. Der Laser LO 101 P der Firma Laser Optronic emittiert kohärentes Licht der Wellenlänge 632.8 nm. Ein zweiter Laser (Modell 120 der Firma Spectra Physics) wird als Infrarot-Lichtquelle mit der Wellenlänge 1152 nm betrieben. Um eine zu hohe Belastung der optischen Bauelemente auszuschließen /29/ (Laserleistung 1 mW, Durchmesser des Laserspots ca. 0.8 mm, Belastung 250 mW/cm^2), wird der Laserstrahl durch passende Absorptionsfilter ($T = 0.5$ bis $T = 0.1$) abgeschwächt.

Die Empfindlichkeit der Meßtechnik konnte durch Anwendung eines Lock-In-Meßverfahrens verbessert werden. Um stabile Frequenz- und Phasenbeziehungen zwischen Meßsignal und Referenzsignal zu erhalten, wurde erstmals ein Stimmgabelchopper (Fa. Edinburgh Instruments) verwendet. Er zeichnet sich durch absolut schwingungsfreien Aufbau und feste Frequenz- (110 Hz) und Phasenvorgabe aus. Die Meßgenauigkeit wird damit vornehmlich durch die Stabilität der Lichtquellen (u. a. Stabilität der Polarisationssebene der Helium-Neon-Laser) festgelegt.

Als Photodetektor dient eine Silizium-Photodiode (BPX 65, Fa. Siemens) und ein FET-Operationsverstärker (NE 536T, Fa. Signetics) /30/. Germanium-Photodioden (Hamamatsu B 1818) haben sich nicht bewährt. Sie weisen zwar eine höhere Meßempfindlichkeit im infraroten Spektralbereich auf, der Gewinn an Signalintensität (Faktor > 200) wird aber durch höhere Dunkelströme (maximal $2.5 \mu\text{A}$ gegenüber 10 nA bei der Siliziumphotodiode) überkompensiert.



A Analysator Ch Stimmgabelchopper DMM Digitalmultimeter F Filter K Kompensator
L Laser P Polarisor PD Photodiode S Schreiber T Filmträger V Lock-In-Verstärker

Abb. 5 Strahlengang im Ellipsometer (schematisch).

Das Meßsignal wird auf einem Einkanalschreiber (Fa. Kipp & Zonen) bzw. einem Digitalmultimeter (Keithley 179 TRMS) registriert.

2.7. Versuchsdurchführung

Das Ultrahochvakuum (Restgasdruck kleiner als $5 \cdot 10^{-8}$ Pa) wird nach periodischem Ausheizen der Glasapparatur bei 533 K erreicht. Die Ausheizzyklen erstrecken sich über sechs bis acht Stunden täglich und werden drei bis vier Tage lang wiederholt. In einem gesonderten Arbeitsgang wird zuvor die aus Wolframdraht gebogene Aufdampfwendel im Ultrahochvakuum bei Stromstärken von 10 Ampere geglüht und gereinigt. Die Silber- und Goldreiter werden auf die gereinigte Wendel aufgesetzt und bei ca. 3 Ampere zur Kugel geschmolzen. Zur Reinigung und Entgasung der Metallkugel wird, wie bereits erwähnt, ein Vorfilm abgedampft.

Wenn das Meßvakuum erreicht ist, wird der Pumpstand mit der Meßzelle in den Strahlengang des Ellipsometers hineingefahren. Auf optischem Wege wird der Filmträger so justiert, daß die Trägerfläche senkrecht zu der Einfallsebene des Lichtstrahles steht.

Beim Aufdampfen der Silber- und Goldfilme wird darauf geachtet, daß der Restgasdruck den Wert von $2 \cdot 10^{-7}$ Pa nicht übersteigt. Die Filme werden mit einer Rate von 2 nm/min aufgedampft, der Aufdampfvorgang wird über die Widerstandsmessung kontrolliert. Die Silberfilme werden anschließend bei 323 K eine Stunde und bei 295 K zwölf Stunden getempert, die Goldfilme eine Stunde bei 373 K getempert. Abbildung 6 verdeutlicht das Widerstandsverhalten getemperter und ungetemperter Goldfilme. Der Widerstand getemperter Goldfilme ist nach fünf Stunden praktisch konstant.

Die optischen Konstanten werden bei festen Wellenlängen nach der Vierzonenmethode (vgl. Abschnitt 3.4.2.) bestimmt. Adsorptionsmessungen werden nur in einer Zone durchgeführt /31/. Damit können die relativen Änderungen der ellipsometrischen Winkel mit einer Genauigkeit von etwa $5/1000^0$ bestimmt werden.

Bei Adsorptionsmessungen wird das Kugelschliffventil zum Metallteil geschlossen. Die Gaszugaben erfolgen schrittweise durch Öffnen der Ampullen

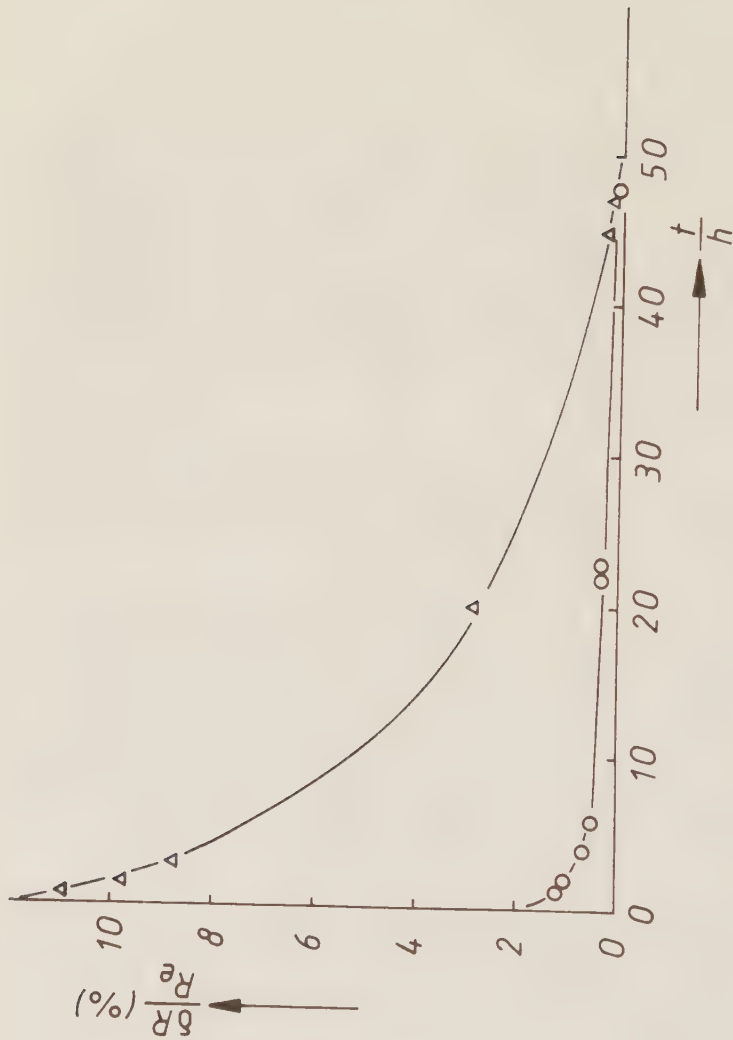


Abb. 6 Widerstandsänderung eines ungetemperten (Δ) und getemperten ($\circ$) Goldfilmes.

mit Hilfe der beglasten Zertrümmerungsventile. Der Sauerstoffgasdruck kann mit dem Ionisationsmanometer gemessen werden; wegen Zersetzungsprozessen am heißen Filament der Meßröhre unterbleibt eine Gasdruckmessung bei den Ethylenzugaben.

Die Eichung der Sauerstoffabsolutbelegung der Silberfilme erfolgt in getrennten Meßzellen über Widerstands- und Austrittspotentialmessungen /22/. Sind keine Widerstandsmessungen möglich, wird eine relative Gasbelegung in Form der Anzahl der zugegebenen Gasmoleküle angegeben.

3. Optisches Meßverfahren

3.1. Justierung des Filmträgers

Bekanntlich wird die Einfallsebene durch den einfallenden Lichtstrahl und das Einfallslot über der Filmebene aufgespannt. Eine ideale Justierung wäre erreicht, wenn der elektrische Feldstärkevektor bei der Polarisatorstellung $P = 0^\circ$ in die Einfallsebene fiele.

In der Praxis läßt sich eine Feinjustierung der Meßzelle mit der kardanischen Aufhängevorrichtung nicht exakt durchführen. Ist der Träger um den Winkel α (um die Horizontalachse) verkippt, fällt das Einfallslot nicht mehr in die vom Lichtstrahl und von der Richtung des elektrischen Feldstärkevektors bei $P = 0^\circ$ aufgespannten Ebene. Die Verkipfung um den Winkel α beeinflusst den Polarisatorazimut und den Einfallswinkel φ_0 . Für kleine Winkel α erhält man eine Korrektur des Polarisatorazimuts nach der Beziehung /30/

$$\epsilon_P = \frac{\alpha}{\sin \varphi_0}.$$

4

Die Korrektur des Einfallswinkels ist hier zu vernachlässigen.

Eine weitere Korrektur $\epsilon_{P,A}$ ergibt sich, wenn im direkten Strahlengang Polarisator und Analysator bei vollständiger Löschung des Lichtstrahls nicht exakt um 90° zueinander stehen. Vom Hersteller /32/ wird eine Abweichung von $\pm 0.02^\circ$ angegeben. In Tabelle 1 sind für verschiedene Polarisatorazimute die entsprechenden Analysatorwinkel angegeben.

Für die Grenzfälle $P = 0^\circ$ und $P = 90^\circ$ lassen sich die beiden additiven Winkelkorrekturen durch Näherungsformeln leicht berechnen /30/. Für Polarisatorstellungen um $P = 0^\circ$ ($P = 90^\circ$) werden die entsprechenden Winkel ($A - 90^\circ$) ermittelt, wenn vollständige Löschung des Lichtstrahls vorliegt. In der Auftragung P ($P = 90^\circ$) gegen $\Delta_{P,A}$ ($= A - 90^\circ - P$) ergeben sich Geraden. Die Koordinaten des Schnittpunktes bestimmen direkt die Winkelkorrekturen ϵ_P (Ordinate) und $\epsilon_{P,A}$ (Abszisse). In Abb. 7 sind einige Meßpunkte aufgetragen. Wir finden $\epsilon_P = 0.006^\circ$ und $\epsilon_{P,A} = 0.008^\circ$.

Aus der Steigung m_0 bzw. m_{90} kann man den Brechungsindex des Glaträgers ermitteln /30/:

Tabelle 1 Polarisator- und Analysatorazimute bei vollständiger Löschung des Lichtstrahls

$\frac{P}{\text{Grad}}$	$\frac{A}{\text{Grad}}$
0	89.977
60	150.009
90	180.012
120	210.025

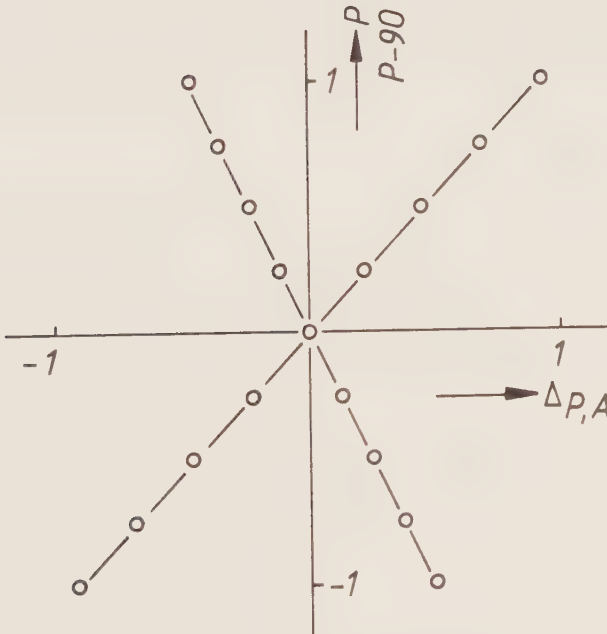


Abb. 7 Ermittlung der Lage des Filmträgers.

$$n = \sin\varphi_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\tan\varphi_0}{1+2m_{0,90}}\right)^2} \quad (5)$$

Die gemittelte Brechzahl n ist hier 1.462.

3.2. Die optischen Konstanten des Filmträgers

Bei einer idealen Justierung des Filmträgers fällt das Licht unter dem Azimut $\phi_e = P$ auf den Träger. Nach der Reflexion schwingt der elektrische Feldstärkevektor mit einem Winkel $\phi_r = A - 90^\circ$ gegen die Einfallsebene. Die elektrischen Feldstärkevektoren vor und nach der Reflexion können dann jeweils als Summe zweier Komponenten parallel (E_p, R_p) und senkrecht zur Einfallsebene (E_s, R_s) dargestellt werden /33/. Mit Hilfe der Fresnelformeln und dem Gesetz von Snellius /34/ läßt sich der Brechungsindex aus den gemessenen Azimuten ϕ_e und ϕ_r berechnen:

$$\frac{\tan\phi_r}{\tan\phi_e} = -\frac{\cos(\varphi_0 - \varphi_1)}{\cos(\varphi_0 + \varphi_1)} = c \quad n = \frac{\sin\varphi_0}{\sin\varphi_1} \quad (6)$$

φ_0 ist der Einfallswinkel, φ_1 der Beugungswinkel. Die Korrekturwinkel ϵ_p und $\epsilon_{p,A}$ müssen bei der Bestimmung von ϕ_e und ϕ_r berücksichtigt werden:

$$\phi_e = P - \epsilon_p \quad \phi_r = (A - 90^\circ) - \epsilon_p - \epsilon_{p,A} \quad (7)$$

Der Brechungsindex berechnet sich dann aus Gleichung (6) zu

$$n = \sin\varphi_0 \sqrt{1 + \left(\frac{c-1}{c+1}\right)^2 \tan^2\varphi_0} \quad (8)$$

Die Brechzahl wird bei $P = 60^\circ$ und $P = 120^\circ$ ermittelt; die Meßgenauigkeit ist hier größer als bei $P = 0^\circ$ bzw. $P = 90^\circ$. Für Licht der Wellenlänge $\lambda = 1152 \text{ nm}$ finden wir $n = 1.469$. Der Brechungsindex stimmt gut mit der Brechzahl überein, die aus einer durch die Cauchy-Formel beschriebene Dispersionskurve ermittelt werden kann /30,34/. Dort findet man für $\lambda = 1152 \text{ nm}$ einen Brechungsindex von $n = 1.469$. Für $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ messen wir $n = 1.475 \pm 0.005$.

3.3. Eichung des Kompensators

Linear polarisiertes Licht wird bei der Reflexion an einer Metalloberfläche elliptisch polarisiert. Der Kompensator stellt die Linearpolarisation wieder her. Der Kompensator arbeitet im Normalfall als $\lambda/4$ -Plättchen, wenn seine schnelle Achse /34/ parallel zu einer der beiden Hauptachsen der Ellipse liegt. Dazu muß die Lage der schnellen Achse und die effektive Schichtdicke der Quarzkeile für die jeweilige Wellenlänge bekannt sein.

Die Festlegung der schnellen Achse erfolgt im direkten Strahlengang. Zunächst wird die Phase $\Delta_K \approx \pi$ am Kompensator eingestellt. Für die parallele und gekreuzte Stellung von Polarisator und Analysator werden die Winkellagen des Kompensators ermittelt, für die die durchgelassene Intensität minimal ist. Nach der Theorie /34/ sollten sich Intensitätsminima ergeben, wenn in paralleler Stellung von Polarisator und Analysator der Winkel zwischen Polarisator und schneller Achse

$$\alpha = (2k + 1) \pi/4 \quad k = 0, \pm 1, \dots \quad (9)$$

oder in gekreuzter Stellung

$$\alpha = k \pi/2 \quad k = 0, \pm 1, \dots \quad (10)$$

ist. Die Abweichung von diesen Winkelpositionen liefert den Korrekturterm für die Lage der schnellen Achse (α'). Für $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ wurde $\alpha' = -0.910^\circ$, für $\lambda = 1152 \text{ nm}$ $\alpha' = -1.025^\circ$ ermittelt.

Die Phase Δ_K des Soleil-Babinet-Kompensators wird durch die effektive Schichtdicke der Quarzkeile, die Wellenlänge des Lichtes und die Brechungsindizes des ordentlichen (n_o) und außerordentlichen Strahles (n_{ao}) bestimmt /7/:

$$\Delta_K = \frac{2\pi}{\lambda} (n_{ao} - n_o) d. \quad (11)$$

Die Schichtdicke d der Quarzkeile ist linear abhängig von den Skalenteilen D am Kompensator:

$$d = c (D - D_0). \quad (12)$$

D_0 berücksichtigt die Nullpunktskorrektur der Skala. Für $\alpha = \pi/4$ erhält man Intensitätsminima in paralleler Stellung von Polarisator und Analysator, wenn

$$\Delta_K = (2k + 1) \pi \quad k = 0, \pm 1, \dots \quad (13)$$

gilt /34/ oder in gekreuzter Stellung, wenn die Bedingung /34/

$$\Delta_K = 2k \pi \quad k = 0, \pm 1, \dots \quad (14)$$

erfüllt ist. Die ermittelten Werte für D werden gegen Δ_K aufgetragen. Der Ordinatenabschnitt bei $\Delta_K = \pi/4$ ergibt direkt den Wert D_{90} , der Ordinatenabschnitt bei $\Delta_K = 0$ liefert D_0 . D_0 ergibt sich zu -0.169 Skt. D_{90} entspricht 7.194 Skt für die Wellenlänge $\lambda = 1152$ nm. Die D_{90} -Werte kleinerer Wellenlängen sind bekannt /30/ ($\lambda = 632.8$ nm: $D_{90} = 3.667$ Skt).

Nur bei der Einstellung D_{90} arbeitet der Kompensator exakt als $\lambda/4$ -Plättchen.

3.4. Grundlagen der Ellipsometrie

3.4.1. Beschreibung des elliptisch polarisierten Lichtes

Jeder elektrische Feldstärkevektor kann als Summe zweier Komponenten parallel und senkrecht zur Einfallsebene (E_p , E_s) betrachtet werden. Die Fresnelschen Reflexionskoeffizienten berechnen sich aus dem Verhältnis von reflektierter (R) und einfallender Komponente (E) /35/:

$$r_p = \frac{R_p}{E_p} \quad r_s = \frac{R_s}{E_s}. \quad (15)$$

Die Koeffizienten r_p und r_s sind komplex:

$$r_p = |r_p| e^{i\delta_{rp}} \quad r_s = |r_s| e^{i\delta_{rs}}. \quad (16)$$

$|r_p|$ und $|r_s|$ stellen das Amplitudenverhältnis der elektrischen Feldstärkevektoren der reflektierten und einfallenden Welle dar. δ_{rp} und δ_{rs} sind die Phasenverschiebungen der elektrischen Feldstärkekomponenten, die bei der Reflexion an einem Medium auftreten.

Für Reflexionen an der Grenzschicht Vakuum/Glas (Einfallswinkel ist größer als der Brewsterwinkel) beobachtet man Phasenverschiebungen von $\delta_{rp} = \delta_{rs} = \pi$. Der Phasenunterschied

$$\Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs} \quad (17)$$

ist Null, und das reflektierte Licht bleibt linear polarisiert. Dagegen ändert sich das Amplitudenverhältnis nach

$$\tan\psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}, \quad (18)$$

wenn $P \neq 0^\circ$ und $P \neq 90^\circ$ vorausgesetzt wird.

Wird linear polarisiertes Licht an einer Metalloberfläche reflektiert, sind die Phasenverschiebungen δ_{rp} und δ_{rs} nicht mehr gleich. Man beobachtet eine Änderung des Amplitudenverhältnisses, $\tan\psi$, und das Auftreten eines Phasenwinkels Δ . Δ und ψ sind vom Einfallswinkel abhängig [35].

Der elektrische Feldstärkevektor des reflektierten Lichtes beschreibt in der Ausbreitungsrichtung (z-Richtung) eine elliptische Bahn. Allgemein werden die Feldstärkevektoren in x- und y-Richtung durch

$$E_x = a_1 \cos(\omega t + \delta_1) \quad E_y = a_2 \cos(\omega t + \delta_2) \quad (19)$$

definiert, δ_1 und δ_2 sind die Phasen der jeweiligen E-Komponenten. Die Ellipse wird durch das Verhältnis ihrer beiden Hauptachsen b/a und dem Winkel ϕ zwischen Hauptachse und x-Richtung beschrieben. Die Elliptizität ϵ ist durch die Beziehung

$$\tan\epsilon = \pm \frac{b}{a} \quad (20)$$

gegeben.

3.4.2. Die Vierzonenmethode in der Ellipsometrie

Reflektiertes Licht (von einer Oberfläche) wird durch das Verhältnis der Reflexionskoeffizienten von linear polarisiertem Licht parallel und senkrecht zur Einfallsebene beschrieben /31/:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan\psi e^{i\Delta}. \quad (21)$$

Um die ellipsometrischen Winkel Δ und ψ bestimmen zu können, werden in der Literatur zwei Versuchsanordnungen vorgeschlagen. In der PSCA (Polarizer-Compensator-Sample-Analyzer) - Anordnung ist der Kompensator unmittelbar hinter dem Polarisator lokalisiert, d. h. elliptisch polarisiertes Licht fällt auf den Filmträger und wird dort reflektiert. Der Kompensator wird so fixiert, daß die schnelle Achse $\pm\pi/4$ relativ zur Einfallsebene orientiert ist. Aus Polarisator- und Analysatorazimut (im Nullabgleich) können Δ und ψ direkt ermittelt werden. Die Winkelpositionen von Polarisator und Analysator werden in vier Zonen eingeteilt. In Zone 2 und 4 wird der Kompensator auf $+\pi/4$, in den Zonen 1 und 3 auf $-\pi/4$ fixiert. Insgesamt gibt es 16 Einstellmöglichkeiten für den Nullabgleich. Der genaue Zusammenhang zwischen den Winkelpositionen P und A und den dazugehörigen Meßwerten ist in der Literatur /31,35/ ausführlich beschrieben.

In der PSCA-Anordnung /36/ wird der Kompensator in den reflektierten Lichtstrahl gebracht. Auch hier wird die Vierzonenmethode zur Messung von Δ und ψ herangezogen. In der Literatur ist es üblich, mit festem Polarisatorazimut ($P = \pm\pi/4$) zu arbeiten; der Kompensator führt den reflektierten Lichtstrahl in eine Linearpolarisation über; die Lage des elektrischen Feldstärkevektors wird durch den Analysator im Nullabgleich festgestellt. Die vier möglichen Einstellungen für den Nullabgleich sind in Abbildung 8 gezeigt. Aus Kompensator- und Analysatorazimut werden die Elliptizität ϵ und die Lage der Hauptachsen β ermittelt. Mit den Transformationsformeln

$$\tan\Delta = \frac{\tan 2\epsilon}{\sin 2\beta} \quad \cos 2\psi = \cos 2\beta \cos 2\epsilon \quad (22)$$

$$\sin\Delta = \frac{\sin 2\epsilon}{\sin 2\psi} \quad \tan 2\beta = \tan 2\psi \cos\Delta \quad (23)$$

können die Winkel ϵ und β in die ellipsometrischen Winkel Δ und ψ überführt werden /36,37/. Für hohe Elliptizitäten ($\epsilon > 35^\circ$) werden die Messungen und

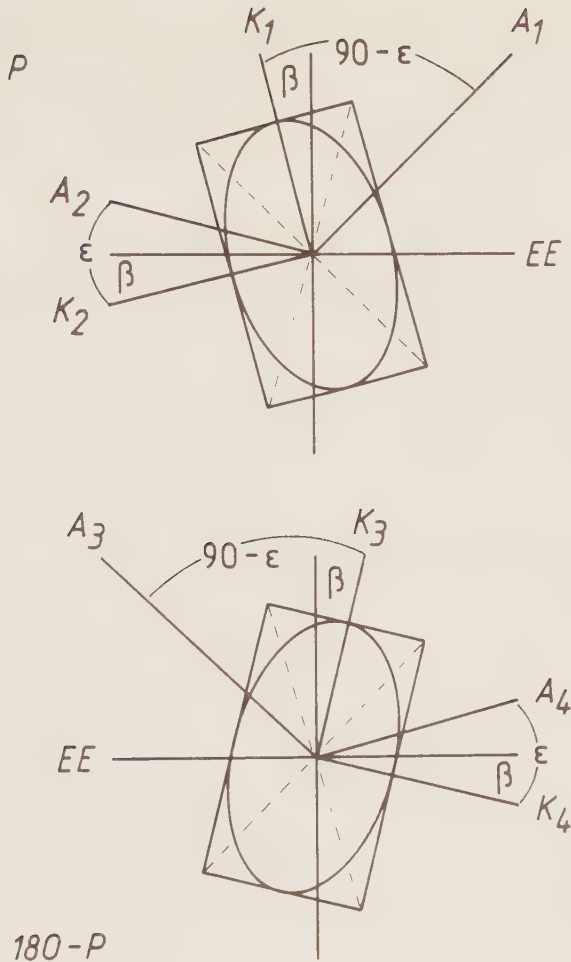


Abb. 8 Vierzonenmethode für das PSCA-Ellipsometer
 ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$ bzw. $\lambda = 1152 \text{ nm}$).
 P Polarisator K Kompensator A Analysator
 EE Einfallsebene

damit die Werte für Δ und ψ zu ungenau. Deshalb wählt man einen von $P = \pm\pi/4$ verschiedenen Polarisatorazimut. In der vorliegenden Arbeit wurde $P = \pm\pi/3$ gewählt. Die Phasenverschiebung Δ kann dann unverändert aus den obigen Transformationsformeln berechnet werden. Dagegen muß für ψ eine von P abhängige Korrektur eingeführt werden /30/:

$$\tan\psi = \tan\psi' \tan(P). \quad (24)$$

ψ' wird mit Hilfe der Gleichungen (22) und (23) aus den bei $P = \pm\pi/3$ ermittelten Winkeln ϵ und β berechnet.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich durch Messungen in der PSCA-Anordnung gewonnen, die sich bereits in früheren Arbeiten bewährt hatte /20,30/.

3.5. Auswertverfahren zur Bestimmung der optischen Konstanten aufgedampfter Metallfilme

Der Einfluß der Gasadsorption auf die optischen Eigenschaften dünner Metallfilme ist sehr gering /38/. Um Änderungen der optischen Konstanten wirksam messen zu können, mußten gegenüber den zitierten Arbeiten /20,30/ verschiedene Verbesserungen in der Meßtechnik durchgeführt werden. Da im Nullabgleich nur sehr geringe Lichtintensitäten gemessen werden, muß das Detektionsverfahren mit möglichst geringen Störeigenschaften behaftet sein. Deshalb wurden die schwachen Lichtsignale mit Hilfe eines Lock-In-Meßverfahrens aufgezeichnet. Streulicht und Störfrequenzen (vom Netzanschluß) werden damit weitgehend ausgeschaltet. Die Meßgenauigkeit des verwendeten Operationsverstärkers konnte in Verbindung mit einem neuartigen Stimmgabelchopper weiter erhöht werden.

Für die Relativmessungen während des Adsorptionsvorgangs wurde nur eine Zone herangezogen. Damit konnte bei einem festen Polarisatorazimut gearbeitet werden ($P = \pm\pi/3$), während am Kompensator und Analysator nur relativ kleine Winkeldrehungen vorgenommen werden mußten.

Ein rechnergestütztes Ausgleichsverfahren ermöglicht einen verfeinerten Nullabgleich. Das Prinzip dieser Methode ist ausführlich in der Literatur /39,40/ erläutert und soll an dieser Stelle nur noch einmal kurz angesprochen werden.

Die durchgelassene Lichtintensität kann durch sinusförmige Wellenfunktionen /33/ und in der Nähe der Extrema durch Polynome zweiten Grades dargestellt werden:

$$I = a_1 x^2 + a_2 y^2 + a_3 xy + a_4 x + a_5 y + a_6. \quad (25)$$

Die Koeffizienten a_1 bis a_6 werden aus den gemessenen Intensitäten bei vorgegebenen Kompensator- (x) und Analysatorstellungen (y) nach der Methode der "mittleren quadratischen Abweichung" bestimmt. Die Lage des Minimums (x_0, y_0) ist eine Funktion der Koeffizienten a_1 bis a_5 . Die Standardabweichungen σ_x und σ_y stellen ein Maß für die Meßgenauigkeit dar, der Fehler liegt für K_0 und A_0 bei $<5/1000^\circ$ bzw. $<7/1000^\circ$.

Experimentell wird so vorgegangen, daß zunächst mit Hilfe von Kompensator und Analysator (bei fixiertem Polarisator) das vorläufige Intensitätsminimum gesucht wird. Dann wählt man ein Netz von 5×5 Stützstellen mit der Schrittweite 1° um dieses Minimum. Die Lichtintensität an den Stützstellen wird als Meßsignal von einem Digitalmultimeter abgelesen und in den Rechner gegeben. Das Computerprogramm "Para" /30/ ermittelt aus den Meßdaten direkt die ellipso-metrischen Winkel Δ und ψ (vgl. Anhang 7.2.1.).

4. Theoretische Modellvorstellungen

4.1. Das optische Schichtenmodell

Das Schichtenmodell wurde erstmals von H. Wolter /41/ beschrieben. Seine Berechnungen basieren auf den klassischen Gleichungen von Maxwell und Drude. Von bekannten Eigenschaften der Welle und des Mediums ausgehend, bestimmt Wolter Amplitude und Phase der elektrischen und magnetischen Feldstärken der reflektierten und durchgelassenen Welle. Die Schichten werden als planparallel und isotrop vorausgesetzt, deshalb kann das optische Schichtenmodell in seiner ursprünglichen Form auch nur auf homogene Medien exakt angewendet werden /35,38/.

4.1.1. Das Einschichtenmodell

Für zwei aneinandergrenzende Medien (z. B. Vakuum/Glas) werden die Eigenpolarisationszustände der Reflexion und Beugung durch linear polarisierte Schwingungen parallel und senkrecht zur Einfallsebene beschrieben /35/. Aus den Grenzbedingungen für die Tangentialkomponenten des E- und H-Vektors lassen sich die Reflexionskoeffizienten (wie auch die Transmissionskoeffizienten) berechnen. Sie sind Funktionen des Einfallswinkels und des Beugungswinkels. Die Gleichungen werden als Fresnelformeln bezeichnet /35,42/.

Das Verhältnis ρ der (komplexen) Fresnelschen Reflexionskoeffizienten für parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht ist durch Gleichung (21) gegeben. Der Phasenwinkel Δ und das Amplitudenverhältnis $\tan\psi$ sind damit abhängig von den (komplexen) Brechungsindizes der angrenzenden Medien und des Einfallswinkels. Der Brechungsindex eines Substrates (mit hinreichend großer Schichtdicke) kann direkt aus den experimentellen Meßdaten berechnet werden (einfallender Lichtstrahl im Medium 0, Einfallswinkel φ_0):

$$n_1 = n_0 \tan\varphi_0 \left(1 - \frac{4\rho}{(1+\rho)^2} \sin^2\varphi_0\right)^{1/2}. \quad (26)$$

Gleichung (26) ist zu Gleichung (8) äquivalent.

4.1.2. Das Mehrschichtenmodell

Die Belegung von Substraten mit dünnen Filmen wird mit einem Zweischichtenmodell /4/ erfaßt. Das Dreischichtenmodell schließt die Gasbelegung der Filme mit ein, während das Vierschichtenmodell eine Übergangsschicht berücksichtigt. Übergangsschichten werden besonders bei Oberflächenrauigkeiten diskutiert. Abbildung 9 zeigt schematisch das Verhalten von einfallender und reflektierter Lichtwelle an einem vierlagigen Medium.

Die Phasenverschiebung Δ und das Amplitudenverhältnis $\tan\psi$ können über die Beziehung /35/

$$\rho = \frac{r_p^{\text{ges}}}{r_s^{\text{ges}}} \quad (27)$$

bestimmt werden. Der Gesamtreflexionskoeffizient r^{ges} wird aus den Einzelreflexionskoeffizienten (r) und den Einzeltransmissionskoeffizienten (t) der verschiedenen Grenzflächen ermittelt. Die gebeugte Welle wird innerhalb der einzelnen Schichten mehrmals an den Grenzflächen reflektiert /43/. Beim einmaligen Durchqueren der Schicht erleidet die Welle eine Phasenänderung β . β ist abhängig von der Dicke d der jeweiligen Schicht, deren Brechzahl n , vom Beugungswinkel φ (bezüglich dieser Schicht) und von der Wellenlänge λ :

$$\beta = 2\pi \frac{d}{\lambda} n \cos\varphi. \quad (28)$$

Für das Zweischichtenmodell (Medium 0, Medium 1, Medium 2) erhält man die Reflexionskoeffizienten r^{ges} nach

$$r^{\text{ges}} = \frac{r_{01} + r_{12} e^{-i2\beta}}{1 + r_{01} r_{12} e^{-i2\beta}}. \quad (29)$$

In mehrlagigen Schichtenmodellen werden die Reflexionskoeffizienten r^{ges} durch iteratives Aufsummieren über die Einzelreflexionskoeffizienten r gewonnen /44/. Einzelheiten können den Computerprogrammen im Anhang 7.2. entnommen werden.

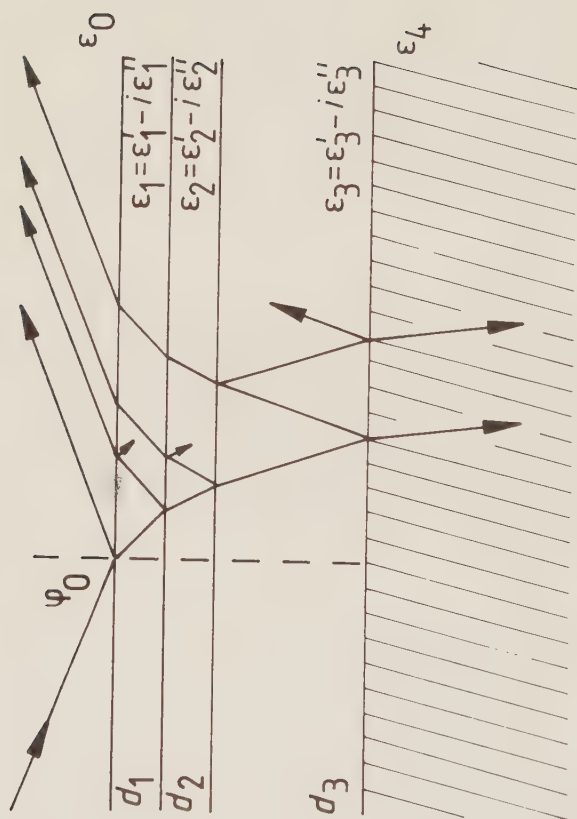


Abb. 9 Vierschichtenmodell ($\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$).

4.2. Das extrapolierte makroskopische Modell

Beim Studium der Sauerstoffadsorption an Halbleiteroberflächen wendeten Bootsma et al. /4,45/ das Mehrschichtenmodell erstmals auch auf Adsorptionsprobleme an. Sie charakterisierten die adsorbierten Gasteilchen durch einen effektiven Brechungsindex (effektive Dielektrizitätskonstante) und eine effektive Schichtdicke, was in der Literatur auch als "extrapoliertes makroskopisches Modell" bezeichnet wird. Rauigkeitseffekte bewirken eine zusätzliche Heterogenität der Oberfläche, die ebenfalls durch eine effektive dielektrische Funktion und eine effektive Schichtdicke beschrieben werden kann. Die Schwierigkeit bleibt aber, wie die Kenngrößen d und $n(\epsilon)$ aus den charakteristischen Daten des Gases wie Van der Waals-Durchmesser und Belegungsgrad oder aus den Rauigkeitsparametern ermittelt werden können. In diesem Zusammenhang werden verschiedene Verfahren vorgeschlagen, die im folgenden kurz angesprochen werden sollen.

4.2.1. Die Lorentz-Lorenz-Beziehung

Die (komplexe) Dielektrizitätskonstante ϵ wird als

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (30)$$

definiert. Der Realteil ϵ' wird als Polarisierung, der Imaginärteil ϵ'' als Absorption bezeichnet. ϵ' und ϵ'' sind mit dem Brechungsindex n und der Absorptionskonstanten k über die Beziehungen

$$\epsilon' = n^2 - k^2 \quad \epsilon'' = 2nk \quad (31)$$

verbunden.

Die dielektrische Funktion ϵ eines isotropen Mediums (mit kubischer Kristallstruktur) ist definiert als

$$\epsilon = \frac{E + 4\pi P}{E} = 1 + 4\pi\chi. \quad (32)$$

ϵ wird relativ zum Vakuum gemessen. P ist die makroskopische Polarisierung, E das makroskopische elektrische Feld, das auf das Medium wirkt, χ die

dielektrische Suszeptibilität /25/. Wenn die Lorentz-Beziehung

$$E_{\text{Atom}} = E + \frac{4\pi}{3}P \quad (33)$$

für das effektive elektrische Feld am Ort eines Atoms gültig ist, erhält man mit

$$P = \frac{\bar{\alpha}}{V} E_{\text{Atom}} \quad (34)$$

die Clausius-Mossotti-Gleichung:

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = \frac{4\pi}{3} \frac{\bar{\alpha}}{V}, \quad (35)$$

wobei $\bar{\alpha}$ die (komplexe) Polarisierbarkeit und V das atomare Volumen bedeuten. Beide Parameter sind mikroskopische Größen, während ϵ eine makroskopische Eigenschaft beschreibt.

Für die Beschreibung monomolekularer Bedeckungsgrade auf unseren Filmen verwenden wir Gleichung (35) in einer modifizierten Form:

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = \frac{4\pi}{3} \frac{\bar{\alpha}}{d_m c_m}. \quad (36)$$

d_m ist der Van der Waals-Durchmesser des Moleküls (Atoms), das die Oberfläche mit einem Platzbedarf c_m belegt. Für Sauerstoff berechnen wir mit $c_m = 0.14 \text{ nm}^2$, $d_m = 0.3 \text{ nm}$ und $\bar{\alpha} = 0.00159 \text{ nm}^3$ eine Dielektrizitätskonstante von $\epsilon = n^2 = 1.6/28,46/$. Adsorbierte Phasen können hier als eine zusätzliche nicht absorbierende Schicht aufgefaßt werden.

Für den submonomolekularen Bereich gibt es zwei Möglichkeiten, den Brechungsindex in Abhängigkeit von der Belegung zu beschreiben /4/. So wird in einem Fall der Brechungsindex als konstant angenommen (n), die Schichtdicke aber mit dem Bedeckungsgrad Θ gemäß

$$d = \Theta d_m \quad (37)$$

variiert. Andererseits kann eine feste Schichtdicke d_m vorgegeben und der Brechungsindex als Funktion des Belegungsgrades bestimmt werden (Lorentz-

Lorenz-Beziehung /47/):

$$\frac{n^2(\theta)-1}{n^2(\theta)+2} = \theta \frac{n^2-1}{n^2+2} . \quad (38)$$

Mit Gleichung (37) oder Gleichung (38) kann man den gesuchten Zusammenhang zwischen ϵ und den Schichtparametern d einerseits und den charakteristischen Gasdaten andererseits quantifizieren. Die beiden Möglichkeiten ergeben annähernd gleiche Werte für Δ bzw. $\psi / 30^\circ$. Deshalb wurde in den weiteren Rechnungen ausschließlich Gleichung (38) zur Beschreibung der Belegungsabhängigkeit von Δ und ψ herangezogen.

4.2.2. Die Maxwell-Garnett-Beziehungen

Inhomogene Medien lassen sich am besten durch Bereiche mit jeweils verschiedener Polarisierbarkeit beschreiben. Für Zweikomponentensysteme erhalten wir

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\bar{\alpha}_a}{V_a} + \frac{\bar{\alpha}_b}{V_b} \right) . \quad (39)$$

Sind die dielektrischen Funktionen der Komponenten a und b einer Messung zugänglich, darf man Gleichung (39) umformen:

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = f_a \frac{\epsilon_a-1}{\epsilon_a+2} + f_b \frac{\epsilon_b-1}{\epsilon_b+2} . \quad (40)$$

$f_{a,b}$ sind die Volumenanteile (Füllfaktoren), ϵ_a und ϵ_b die dielektrischen Funktionen der Komponenten, ϵ die effektive dielektrische Funktion der zweikomponentigen Phase /48/.

Sobald Bereiche auftreten, die eine eigene dielektrische Identität aufweisen, sollte allerdings ein sogenanntes "host"-Medium mit der dielektrischen Funktion ϵ_h ($\epsilon_h \neq 1$) /9,49/ eingeführt werden, in das die Phasen a und b eingebettet sind. Dann gilt

$$\frac{\epsilon - \epsilon_h}{\epsilon + 2\epsilon_h} = f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon_h}{\epsilon_a + 2\epsilon_h} + f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon_h}{\epsilon_b + 2\epsilon_h} . \quad (41)$$

Ausgehend von Gleichung (41) erhält man die Maxwell-Garnett-Gleichungen /50,51/, wenn ϵ_h und ϵ_a bzw. ϵ_b identisch sind:

$$\frac{\epsilon - \epsilon_a}{\epsilon + 2\epsilon_a} = f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon_a}{\epsilon_b + 2\epsilon_a} \quad (42)$$

oder

$$\frac{\epsilon - \epsilon_b}{\epsilon + 2\epsilon_b} = f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon_b}{\epsilon_a + 2\epsilon_b} . \quad (43)$$

In Gleichung (42) ist die Phase b in ein Medium a eingebettet. Gleichung (43) beschreibt das Verhalten einer "verdünnten" Phase a im Medium b. Leider sind die Bezeichnungen in der Literatur nicht eindeutig. Oft wird auch Gleichung (40) als Maxwell-Garnett-Gleichung bezeichnet /52/.

Voraussetzung für die Gültigkeit der Maxwell-Garnett-Gleichungen (MG) ist, daß die Ausdehnungen der Phasen a bzw. b kleiner als die Wellenlänge des Lichtes sind, aber groß genug, um die Phasen durch eine eigene makroskopische Dielektrizitätskonstante beschreiben zu können. Eine Mehrfachstreuung des elektrischen Feldes an den Phasengrenzen wird hier vernachlässigt /53/. Der Einfluß einer Phase (eines Teilchens) auf alle anderen Phasen (Teilchen) wird durch ein gleichförmiges elektrisches Feld beschrieben /54/.

Die Maxwell-Garnett-Beziehungen setzen kugelsymmetrische Partikelstrukturen voraus. Für nicht-sphärische Teilchen muß das MG-Modell erweitert werden /55/. F. L. Galeener /56/ arbeitete an amorphem Germanium. Er nahm ellipsoide Partikelformen mit einer Polarisationsrichtung parallel zur Hauptachse an. Die spezielle Partikelform wird mit Hilfe des sogenannten Depolarisationsfaktors L beschrieben. Wir erhalten damit die allgemeingültige MG-Beziehung

$$\frac{\epsilon - \epsilon_i}{L_m \epsilon + (1 - L_m) \epsilon_i} = (1 - f) \frac{\epsilon_m - \epsilon_i}{L_m \epsilon_m + (1 - L_m) \epsilon_i} . \quad (44)$$

ϵ_m ist die dielektrische Funktion der Partikel m im Medium i, f der Volumenanteil des Mediums i. L_m ist der Depolarisationsfaktor der Partikel m in einer ausgezeichneten Richtung parallel zur Figurenachse der Rotationsellipsoide. Für sphärische Teilchen ist $L_m = 1/3$ /25/. Damit ist Gleichung (44) konsistent mit den Maxwell-Garnett-Beziehungen in Gleichung (42) bzw. (43).

4.2.3. Die EMA-Theorie

Das EMA-Modell (Effective Medium Approximation) /9,49,57/ beschreibt in ähnlicher Weise wie die beiden MG-Beziehungen das heterogene Medium. Die Komponenten a und b sind wiederum in ein Medium h eingebettet. Die dielektrische Funktion des Mediums h wird aber nun durch die selbst-konsistente Beziehung $\epsilon_h = \epsilon$ bestimmt. ϵ wird dabei so gewählt, daß das elektrische Feld, das aufgrund der Umgebung auf ein beliebig herausgegriffenes Teilchen wirkt, im Mittel verschwindet. Diese Theorie wurde zum erstenmal von D. A. G. Bruggeman /58/ aufgegriffen und von R. Landauer /59/ weiterentwickelt. Mit $\epsilon_h = \epsilon$ folgt aus Gleichung (41)

$$0 = f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon}{\epsilon_a + 2\epsilon} + f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon}{\epsilon_b + 2\epsilon} . \quad (45)$$

Während Gleichung (45) quadratisch bezüglich ϵ und symmetrisch bezüglich ϵ_a und ϵ_b ist, sind die MG-Beziehungen linear und asymmetrisch. Der Gültigkeitsbereich der MG-Beziehungen ist auf kleine Füllfaktoren beschränkt, während das EMA-Modell prinzipiell für alle Füllfaktoren gültig sein sollte /60/. Sind ϵ_a und ϵ_b von vergleichbarer Größe, wird ϵ im wesentlichen durch die Volumenanteile der Komponenten a und b bestimmt, sind hingegen ϵ_a und ϵ_b unterschiedlich, dann ist die Mikrostruktur entscheidend für die dielektrische Funktion ϵ /61/.

Gleichung (45) wurde unter der Annahme eines isotropen (kubisch-kristallinen) Mediums hergeleitet /9,49/. Eine erweiterte Form der EMA-Gleichung wird von F. Abèles /62/ postuliert und erlaubt eine Berechnung der dielektrischen Funktion eines heterogenen Mediums mit ellipsoiden Teilchenstrukturen:

$$0 = \sum_{i=1}^3 \left\{ f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon}{\epsilon + L_i (\epsilon_a - \epsilon)} + f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon}{\epsilon + L_i (\epsilon_b - \epsilon)} \right\}. \quad (46)$$

L_i sind die Depolarisationsfaktoren in den drei Hauptachsen.

4.2.4. Vergleich der verschiedenen Modelle

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Bootsma et al. /4/ erweist sich die Lorentz-Lorenz-Beziehung als besonders geeignet zur Beschreibung von Adsorptionsphänomenen, insbesondere zur Charakterisierung der Belegungsabhängigkeit. Typische Beispiele sind in Abbildung 10 gezeigt, wobei der Berechnung Gleichung (38) zugrunde gelegt wurde. Dagegen haben sich die Maxwell-Garnett-Beziehungen und das EMA-Modell zur Beschreibung von Oberflächenrauhigkeiten /63/ (Abschnitt 5.1.3.3.), von koagulierten Filmen /55/ (Abschnitt 5.6.2.) und von Übergangsschichten (Abschnitt 5.3.3.) bewährt. Eine allgemeingültige Regel zur Anwendung der einzelnen Modelle auf die verschiedenen Strukturformen von Metallfilmen kann nicht aufgestellt werden. Oberflächenrauhigkeiten sind besser mit Hilfe des EMA-Modells beschreibbar, bei koagulierten Metallfilmen wird die modifizierte Maxwell-Garnett-Beziehung (Gleichung (44)) bevorzugt angewendet.

4.3. Die Oberflächenrauhigkeit dünner Metallfilme

4.3.1. Das Fenstermaker-McCrackin-Modell

Auf Glas aufgedampfte Metallschichten weisen in den meisten Fällen eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Oberflächenrauhigkeit auf /28,64/. Die Edelmetalle Silber und Gold neigen bei geringen Aufdampfmengen und bei einer Temperaturbehandlung der aufgedampften Filme zur Koagulation. Fenstermaker und McCrackin /10/ entwickelten ein Modell, das Oberflächenrauhigkeiten von Nichtleitern (Glas), Halbleitern (Silizium) und Metallen (Chrom, Quecksilber, Silber und Gold) bei der Bestimmung der optischen Konstanten berücksichtigt. Oberflächenrauhigkeiten werden dabei durch verschiedene geometrische Strukturen wie Pyramiden, Würfel oder Halbkugeln beschrieben, die durch die Dicke der Rauigkeitsschicht und einen Füllfaktor q

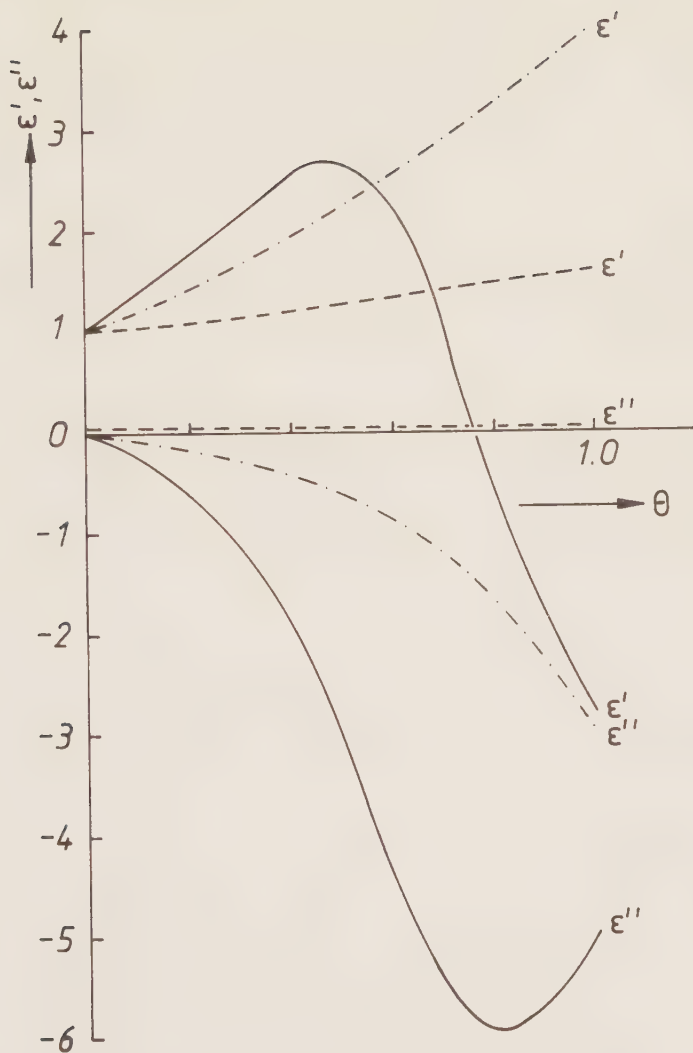


Abb. 10 Nach der Lorentz-Lorenz-Beziehung berechnete Dielektrizitätskonstanten als Funktion von θ
 (--- $\epsilon = 1.6 - 0.0i$, -.- $\epsilon = 4.0 - 3.0i$,
 — $\epsilon = -2.8 - 5.0i$).

(Volumenanteil des Substrats) definiert werden.

Die numerischen Berechnungen basieren auf dem Maxwell-Garnett-Modell. Die Brechzahl der rauen Oberflächenschicht wird nach

$$n_{\text{eff}}^2 = [1 + 2q(n^2 - 1)/(n^2 + 2)] / [1 - q(n^2 - 1)/(n^2 + 2)] \quad (47)$$

berechnet. n_{eff} ist die (komplexe) Brechzahl der rauen Oberflächenschicht und n der (komplexe) Brechungsindex des homogenen Anteils des Substrats.

Die Schichtdicke d_R wird variabel gehalten, die Schichtdicke des homogenen Materials läßt sich nach

$$d_{\text{homogen}} = d - qd_R \quad (48)$$

berechnen, wobei die aus der Masse des aufgedampften Materials ermittelte Schichtdicke mit d bezeichnet ist. Abbildung 11 verdeutlicht die für Silber und Gold unter der Annahme $q = 0.5$ erhaltenen Ergebnisse /10/. Der Rauigkeitsfaktor ergibt sich zu

$$R = d_R / 2d \times 100 \% \quad (49)$$

und ist in Abbildung 11 als Parameter eingetragen. Der Einfluß ist sehr ausgeprägt. Offensichtlich muß bei Vorliegen von Rauigkeiten mit starken Verfälschungen der wahren optischen Konstanten gerechnet werden.

4.3.2. Anisotropes Maxwell-Garnett-Modell

Chan und Marton /65/ entwickelten zur Beschreibung der Rauigkeit ein optisches Modell, das von einer Schicht kleiner Metallpartikel (verteilt in einem Dielektrikum) ausgeht. Die Metallpartikel werden als Dipole (mit gleichem Dipolmoment) in quadratisch-planarer oder hexagonal-planarer Anordnung beschrieben. Die zweidimensionale Dipol-Dipol-Wechselwirkung bewirkt den anisotropen Charakter der Oberflächenrauigkeit. Um dieses anisotrope Verhalten zu berücksichtigen, muß im Schichtenmodell eine richtungsabhängige Brechzahl (dielektrische Funktion) eingeführt werden /52/:

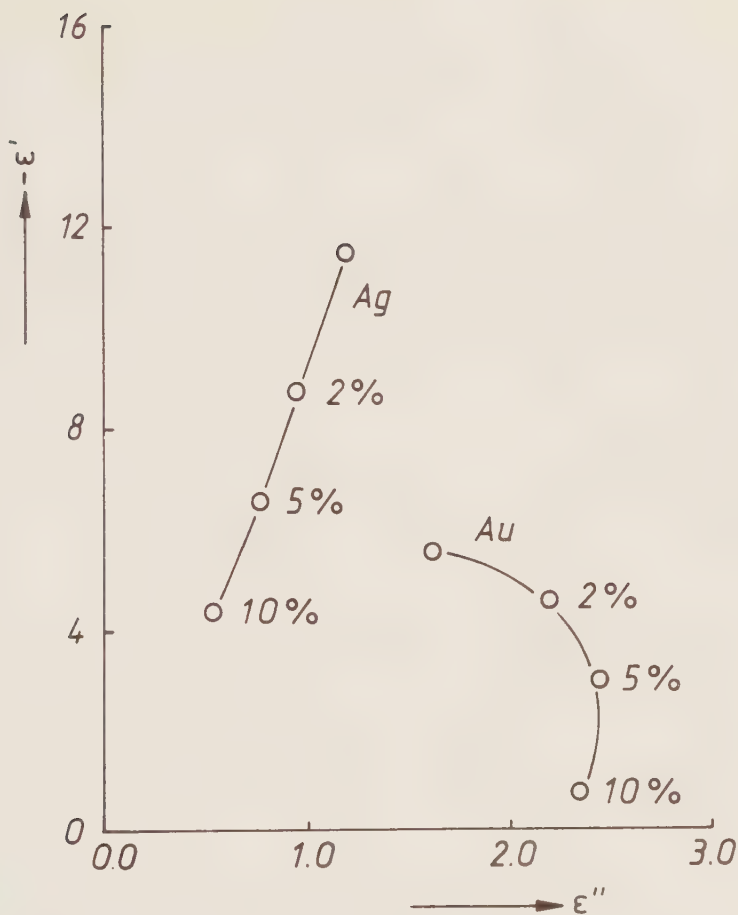


Abb. 11 Einfluß der Rauigkeit auf die Dielektrizitätskonstante von Silber- bzw. Goldfilmen (nach dem Fenstermaker-McCrackin-Modell).

$q = 0.5$, $\lambda = 546.1 \text{ nm}$, R ist Parameter.

$$\frac{\epsilon_p - 1}{\epsilon_p + (4\pi - a)/a} = q \frac{\epsilon_m - 1}{\epsilon_m + (4\pi - a)/a} \quad (50)$$

$$\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + a/(2\pi - a)} = q \frac{\epsilon_m - 1}{\epsilon_m + a/(2\pi - a)} \quad (51)$$

ϵ_m ist die Dielektrizitätskonstante des homogenen Anteils, $\epsilon_{p,s}$ die entsprechenden dielektrischen Funktionen parallel und senkrecht zur Filmoberfläche und q der Füllfaktor des Metalls. Für die quadratisch-planare Anordnung berechnet sich $a = 4.78$, für die hexagonal-planare Ausrichtung der Dipole erhält man $a = 4.52$. Für $a = 4\pi/3$ gehen Gleichung (50) und Gleichung (51) in die Maxwell-Garnett-Beziehung (Gleichung (42)) über.

Bei der Programmierung des Rauheitsmodells ist darauf zu achten, daß auch die Fresnel-Formeln modifiziert werden müssen /35,52/. Der Phasenwinkel β_p ist nun vom Phasenwinkel β_s verschieden. Ein Computerprogramm, das diese Modifizierung berücksichtigt, ist im Anhang 7.2.5. abgedruckt.

Ein typisches Beispiel zeigt Abbildung 12. Aufgetragen ist die Abhängigkeit der ellipsometrischen Winkel Δ und ψ , wobei die Schichtdicke d_R und der Füllfaktor q Parameter sind. Die Kurven sind für den hexagonal-planaren Fall berechnet worden. Zu Vergleichszwecken wurden zusätzlich Punkte mit aufgenommen, die nach der herkömmlichen Maxwell-Garnett-Methode mit $\epsilon_h = 1.0$ ermittelt wurden. Die Unterschiede sind nur bezüglich der Größe q signifikant. Bei festem q beobachtet man eine lineare Abhängigkeit zwischen Δ und ψ (eingezeichnete Geraden in Abbildung 12).

Abbildung 13 verdeutlicht den Effekt der Oberflächenrauigkeit auf Δ und ψ für das Beispiel eines Silberfilms der Schichtdicke $d = 42$ nm bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1152$ nm. Hier ist für Füllfaktoren von $q = 0$ bis $q = 0.9$ der Einfluß auf Δ und ψ nur gering; dagegen erkennen wir eine sprunghafte Änderung von Δ und ψ im Bereich $0.95 < q < 0.98$. Die Gleichungen (50) und (51) sollten also für große q -Werte nicht angewendet werden. Dieses Ergebnis ist insofern plausibel, als eine wichtige Voraussetzung des Modells, nämlich die Verteilung der Metallpartikel in einem Medium h ($\epsilon_h = 1.0$), bei $q > 0.5$ nicht mehr gegeben ist /60/.

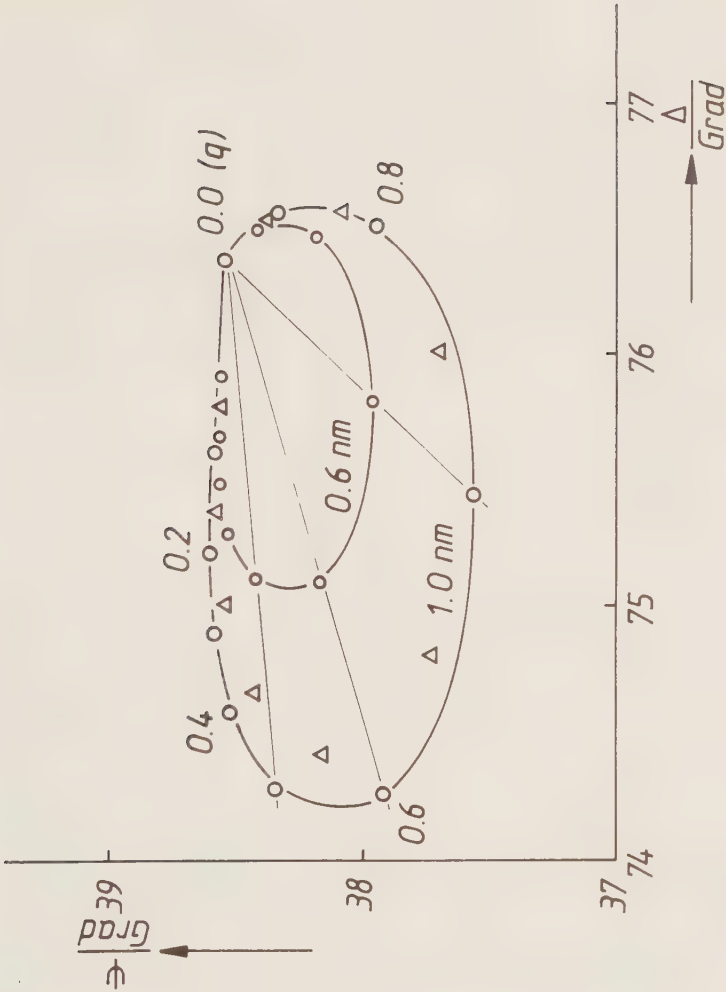


Abb. 12 Einfluß der Rauigkeit auf die ellipsometrischen Winkel Δ und ψ (nach dem Maxwell-Garnett-Modell, (o) hexagonal-planar, (Δ) isotrop).
 $\lambda = 546.1 \text{ nm}$, $\varphi_0 = 74.5^\circ$, $d = 100 \text{ nm}$, $d_R = 0.6 \text{ nm}$ bzw. 1.0 nm , $\epsilon(\text{Au}) = -5.8 - 3.35i$.

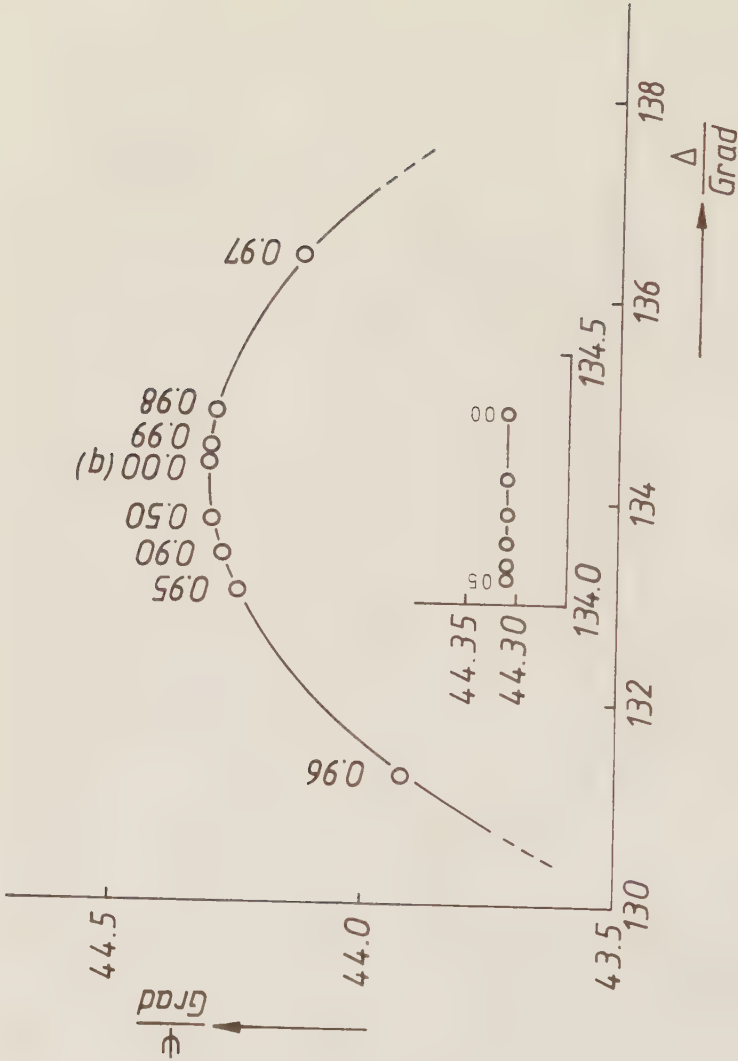


Abb. 13 Einfluß der Rauigkeit auf die ellipsometrischen Winkel Δ und ψ (nach dem Maxwell-Garnett-Modell (hexagonal-planar)).

$\lambda = 1152 \text{ nm}$, $\varphi_0 = 74.7^\circ$, $d = 42 \text{ nm}$, $d_p = 0.2 \text{ nm}$, $\varepsilon(\text{Ag}) = -74 - 2.3i$.

4.3.3. Die Modelle Maxwell-Garnett-I und Maxwell-Garnett-II

Das anisotrope Maxwell-Garnett-Modell liefert ähnliche Werte für die Winkel Δ bzw. ψ wie das herkömmliche Maxwell-Garnett-Modell. Ein Unterschied wird allein in der Wahl des Füllfaktors q beobachtet. Für die Auswertung der hier vorgestellten Meßergebnisse wurde deshalb das herkömmliche Modell verwendet. Unser Vorgehen wird auch damit begründet, daß bei Oberflächenrauhigkeiten mit hinreichend hohen Schichtdicken keine Anisotropie mehr zu erwarten ist /63/.

Bei den Maxwell-Garnett-Modellen (Gleichung (42) bzw. (43)) muß man unterscheiden, ob das "host"-Medium sich aus einem Dielektrikum ($\epsilon_h = \epsilon_a = 1.0$, MG-I) oder aus dem Metall selbst ($\epsilon_h = \epsilon_b = \epsilon_m$, MG-II) zusammensetzt. Man erhält damit zwei Gleichungen, die beide die Oberflächenrauhigkeit von Metallfilmen beschreiben können:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = q \frac{\epsilon_m - 1}{\epsilon_m + 2} \quad (52)$$

$$\frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} = (1 - q) \frac{1 - \epsilon_m}{1 + 2\epsilon_m} \quad (53)$$

Die Dielektrizitätskonstante ϵ ändert sich nach dem MG-II-Modell im Bereich $|\epsilon_m| > \epsilon > 1.0$ annähernd linear mit dem Füllfaktor q , nach dem MG-I-Modell ist die Abhängigkeit komplizierter. Hier beobachtet man im Bereich $0.9 < q < 1.0$ wiederum eine ausgeprägte Unstetigkeit.

Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß das MG-I- bzw. MG-II-Modell die Eigenschaften der rauen Oberfläche zu charakterisieren vermag. Die effektiven Winkel Δ_{eff} und ψ_{eff} müssen dann gemäß dem bereits beschriebenen Dreischichtenmodell ermittelt und in die entsprechende Dielektrizitätskonstante (vgl. Anhang 7.2.2.) umgerechnet werden. In Abbildung 14 sind die nach den beiden MG-Modellen berechneten Werte für einen rauen Silberfilm in Abhängigkeit von f ($= 1 - q$) aufgetragen. Für den Silberfilm mit einer mittleren Schichtdicke von 33 nm wurde eine Oberflächenrauhigkeit von 1.0 nm Dicke angenommen.

Beide Modelle zeigen, daß mit zunehmender Rauigkeit die (negative) Polarisierung und die Absorption abnehmen. Der Einfluß auf ϵ' ist bei beiden Modellen nahezu gleich; der Imaginärteil ϵ'' wird nach dem MG-II-Modell stärker beeinflusst.

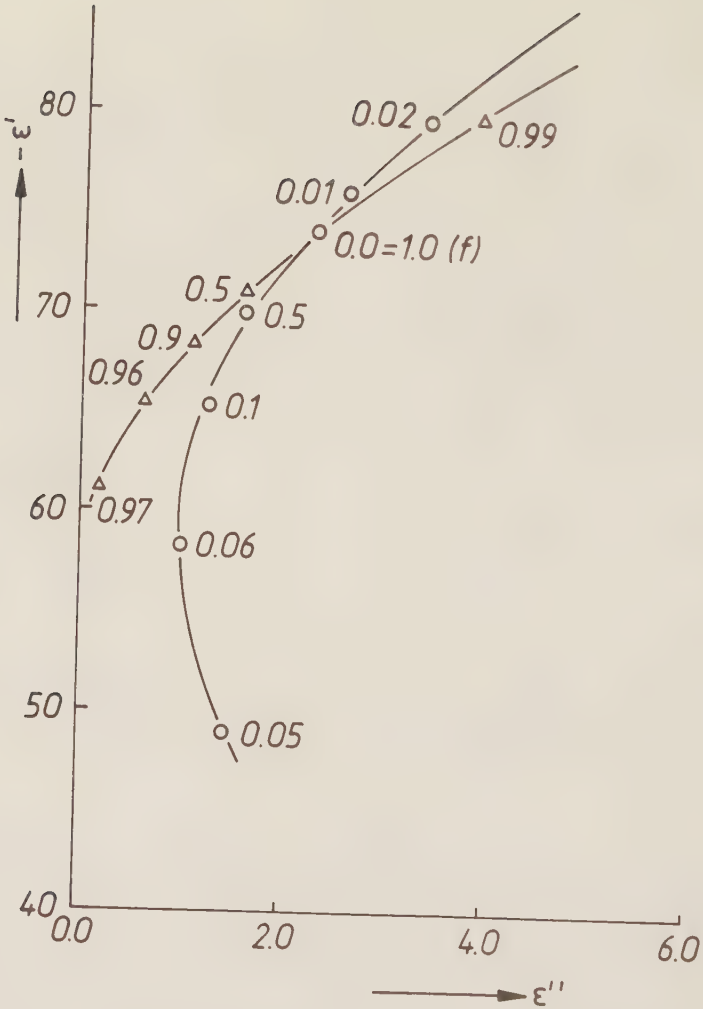


Abb. 14 Einfluß der Rauigkeit auf die Dielektrizitätskonstante eines Silberfilms (nach dem MG-I-(o) bzw. MG-II-Modell (Δ)).
 $\lambda = 1152 \text{ nm}$, $d = 33 \text{ nm}$, $d_R = 1.0 \text{ nm}$.

Von den MG-Modellen her sollten rauhere Metallfilme eine weniger negative Polarisierung ϵ' und eine kleinere Absorption ϵ'' zeigen. Messungen an glatten und rauhen Nickelfilmen /30/ bestätigen die theoretischen Vorhersagen.

4.3.4. Anwendung des EMA-Modells

Aspnes et al. /63/ führten das unterschiedliche optische Verhalten von polykristallinem p-Silizium auf einen mehr oder weniger großen Anteil einer Fremdkomponente im "bulk"-Silizium zurück. Die dielektrischen Eigenschaften des heterogenen Materials konnten mit einem auf der Bruggeman-Theorie /58/ basierenden Modell beschrieben werden. Auch das unterschiedliche optische Verhalten von aufgedampften Goldfilmen /57/ ließ sich auf diese Weise beschreiben. Volumen- und Oberflächenheterogenitäten wurden auf sogenannte "voids" (Leerstellen) zurückgeführt. Sie ließen sich mit dem EMA-Modell erfassen.

Entsprechend sollte für unsere Silber- und Goldfilme

$$0 = f \frac{1 - \epsilon}{1 + 2\epsilon} + (1 - f) \frac{\epsilon_m - \epsilon}{\epsilon_m + 2\epsilon} \quad (54)$$

gelten, wobei f der Volumenanteil der "voids" ist und die Oberflächenrauigkeit charakterisiert.

In Abbildung 15 ist die Dielektrizitätskonstante der rauhen Oberflächenschicht in Abhängigkeit von f aufgetragen. Im Bereich $f > 0,5$ tritt eine markante Absorption auf.

Die effektiven Winkel Δ_{eff} und ψ_{eff} sind wiederum nach dem Dreischichtenmodell zu berechnen. Für das Beispiel eines Silberfilms der Dicke 33 nm bei $\lambda = 1152$ nm ergibt sich das in Abbildung 16 gezeigte Bild. Die deutliche Absorption der Oberflächenschicht wirkt sich auf die optischen Eigenschaften des gesamten Filmes aus. Mit zunehmendem Anteil der "voids" in der Oberfläche wird der Phasenwinkel Δ kleiner, während ψ nahezu konstant bleibt. Für $f > 0,5$ wird auch ψ kleiner. Über eine Schleifenkurve werden die Startwerte von Δ und ψ wieder erreicht. Planparallele Filme können sowohl durch $f = 0$ als auch $f = 1$ beschrieben werden. Zusätzlich ist in der Abbildung der Einfluß der Dicke der

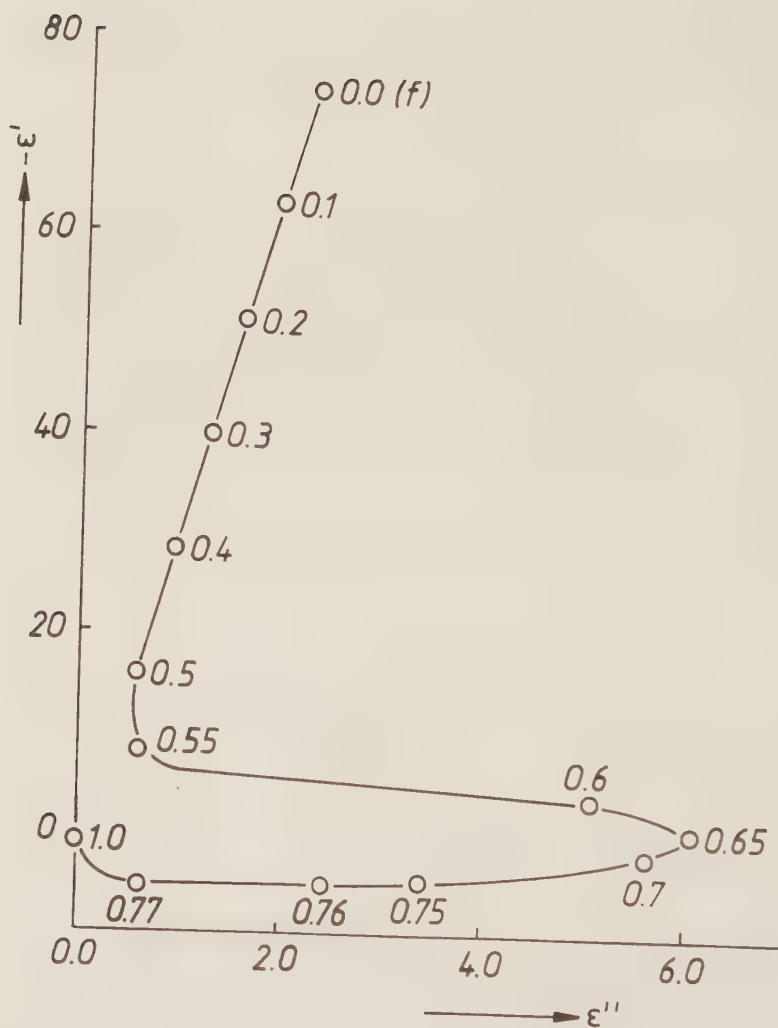


Abb. 15 Dielektrizitätskonstante einer rauen Oberflächenschicht
(nach dem EMA-Modell), $\lambda = 1152 \text{ nm}$.

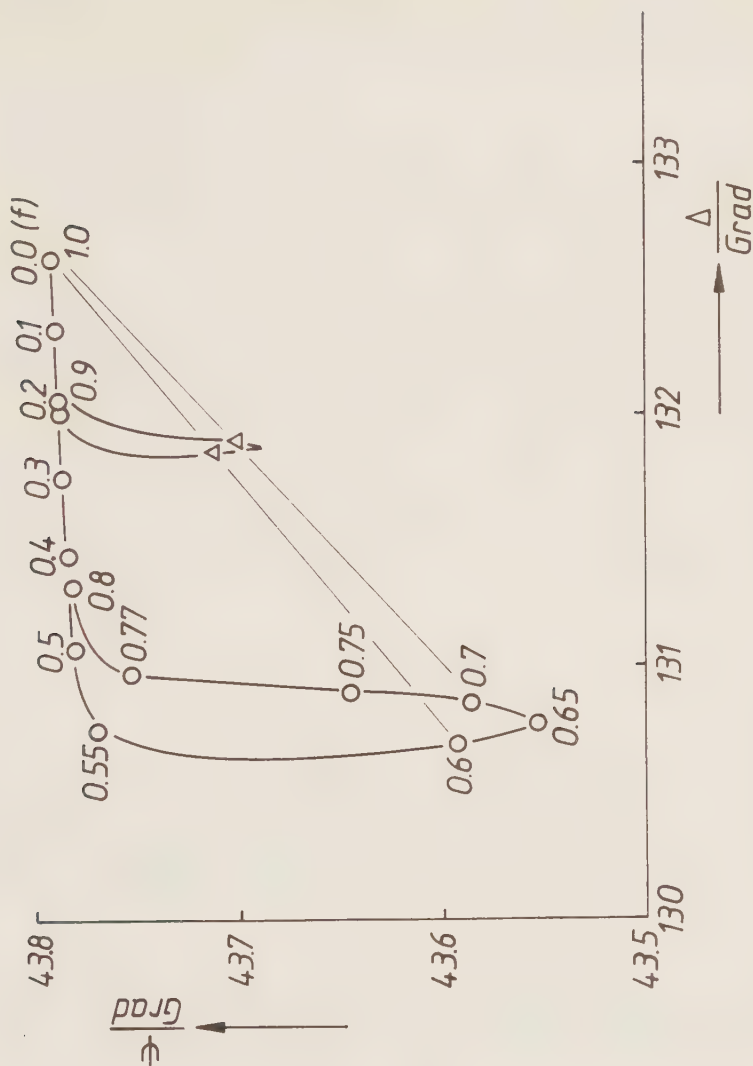


Abb. 16 Einfluß der Rauigkeit auf die ellipsometrischen Winkel Δ und ψ (nach dem EMA-Modell).
 $\lambda = 1152 \text{ nm}$, $\varphi_0 = 74.7^\circ$, $d = 33 \text{ nm}$, $d_R = 0.4 \text{ nm}$ (Δ) bzw. 1.0 nm (o), $\epsilon(\text{Ag}) = -74 - 2.3i$.

Rauhigkeitsschicht veranschaulicht. Mit zunehmender Dicke dieser Oberflächenschicht werden bei gleichem Faktor f kleinere Phasenwinkel Δ und im Bereich der starken Absorption auch kleinere Winkel ψ des Amplitudenverhältnisses beobachtet.

Für die Wellenlänge $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ findet man ähnliche Beziehungen zwischen Δ und ψ , wenn f variiert wird. ψ wird aber bereits bei $f > 0.4$ merklich beeinflusst. Der Einfluß der Oberflächenrauigkeit auf die optischen Eigenschaften dünner Metallfilme ist also wellenlängenabhängig.

Abbildung 17 verdeutlicht den Einfluß der rauhen Oberfläche auf die dielektrischen Konstanten eines Silberfilms. Den Rechnungen liegen die Ergebnisse aus Abbildung 16 zugrunde. Obwohl d_R nur drei Prozent der Filmdicke beträgt, beobachtet man eine charakteristische Abhängigkeit von ϵ' und ϵ'' vom "voids"-Anteil f in der Oberfläche. Für einen kleinen Prozentanteil an "voids" nehmen die (negative) Polarisierung und die Absorption ab. Für $f > 0.5$ ist ϵ' nahezu konstant, während ϵ'' um das Doppelte zunimmt. Oberflächenrauigkeiten verringern also die (negative) Polarisierung, während die Absorption je nach Rauigkeitsgrad kleiner oder größer als die eines planparallelen Films sein kann /57/.

4.4. Das freie Elektronengas

Die optischen Eigenschaften können in erster Näherung mit der Drude'schen Theorie des freien Elektronengases beschrieben werden /66,67/. Nach dieser Theorie bewegen sich die am schwächsten gebundenen Elektronen der Kristallatome annähernd frei durch das Metallvolumen. Die Kräfte zwischen den Leitungselektronen und den Ionenrümpfen werden vernachlässigt.

Ähnliche Näherungen haben sich auch bei der Beschreibung der elektrischen Eigenschaften dünner Schichten bewährt /68,69/, was nicht verwundert, wenn man den engen Zusammenhang zwischen optischen und elektrischen Eigenschaften der Metalle berücksichtigt.

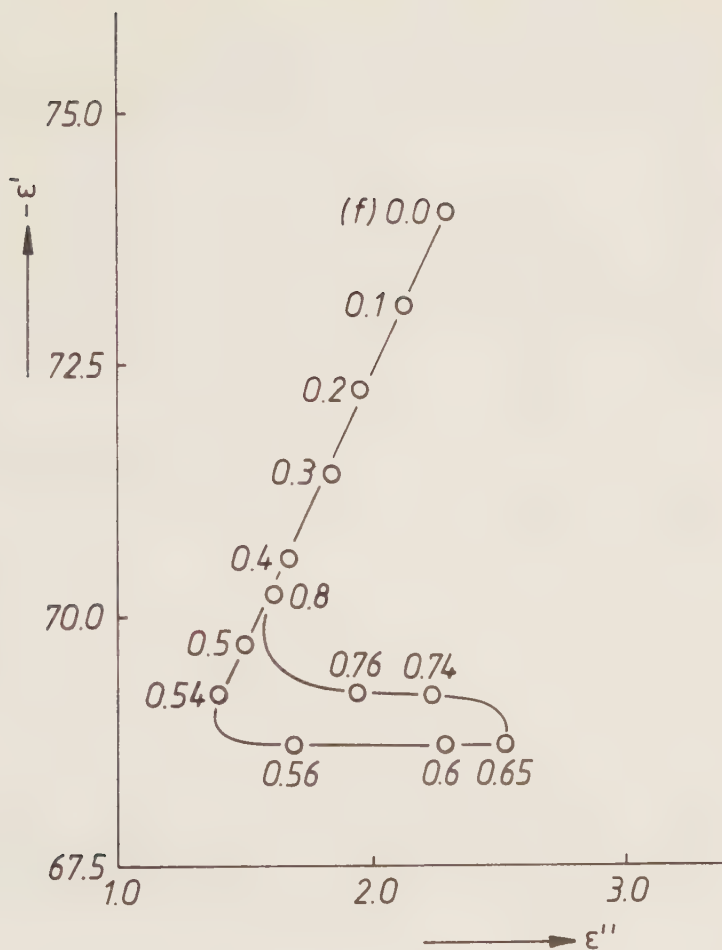


Abb. 17 Einfluß der Rauigkeit auf die Dielektrizitätskonstante eines Silberfilms (nach dem EMA-Modell).

$\lambda = 1152 \text{ nm}$, $d = 33 \text{ nm}$, $d_R = 1.0 \text{ nm}$.

4.4.1. Die elektrischen Eigenschaften

Freie Elektronen werden in einem E-Feld beschleunigt. Andererseits wechselwirken sie mit Phononen und Gitterfehlern, wodurch sich eine mittlere Elektronengeschwindigkeit einstellt. Die Stromdichte in einem konstanten E-Feld ist /25/

$$j = ne^2\tau E/m, \quad (55)$$

worin n die Elektronendichte (Zahl der Elektronen pro Volumeneinheit), m die Masse des Elektrons und τ die Relaxationszeit bezeichnet. Für die elektrische Leitfähigkeit gilt:

$$\sigma = ne^2\tau/m. \quad (56)$$

Nimmt man an, daß jedes Metallatom ein freies Elektron beiträgt, so berechnet sich die Elektronendichte aus der Dichte ρ , dem Atomgewicht A und der Loschmidtschen Zahl N_L zu

$$n = N_L \rho / A. \quad (57)$$

Oft wird auch die mittlere freie Weglänge l als die für die elektrische Leitfähigkeit charakteristische Größe angegeben, man erhält dann

$$l = v_F \tau = \sigma v_F m / ne^2, \quad (58)$$

wobei v_F die Fermigeschwindigkeit der Elektronen ist /25/. Bei Abweichungen vom idealen Verhalten wird häufig die sogenannte effektive Masse m_{eff} eingeführt. m_{eff} ist bei Metallen annähernd gleich der Elektronenmasse m , kann aber bei Halbleitern um ein Vielfaches kleiner oder größer werden /25/.

Nach der Streuhypothese /64,70/ läßt sich die Schichtdickenabhängigkeit des Widerstandes dünner polykristalliner Filme berechnen:

$$\rho = \rho_0 \left(1 + Z^+ A^+ \frac{l_0}{D} \right) \quad (59)$$

ρ ist der spezifische Widerstand des Metallfilms, ρ_0 der spezifische Widerstand des kompakten Metalls mit gleicher Störstellendichte wie im Film.

l_0 ist die entsprechende mittlere freie Weglänge. Z^+ ist die Anzahl der Streuzentren (pro Flächeneinheit) in den Kristallitkorgrenzen, A^+ der Streuquerschnitt und D die Kristallitgröße. Gleichung (59) erfaßt vorwiegend Gitterstörungen im Metallfilm.

Fuchs und Sondheimer /68,69/ gingen von der Annahme aus, daß ein Teil $(1-p)$ der Leitungselektronen an der Filmoberfläche diffus gestreut wird, was zu einer Erhöhung des spezifischen Widerstandes im Vergleich zum kompakten Metall führt. Der spezifische Widerstand ist dann eine Funktion des Streuparameters p /71/:

$$\rho = \rho_0 \left[1 + \frac{3}{8}(1-p)\frac{l_0}{d} \right]. \quad (60)$$

Gleichung (60) ist für das Beispiel unsrer Silber- und Goldfilme nur für Schichtdicken $d > 20$ nm anwendbar.

4.4.2. Die optischen Eigenschaften

Die Drude-Theorie /72/ liefert für ϵ' und ϵ'' eine Frequenzabhängigkeit, die durch

$$\epsilon' = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau_{op}^2}{1 + \omega^2 \tau_{op}^2} \quad \epsilon'' = \frac{\omega_p^2 \tau_{op}}{\omega(1 + \omega^2 \tau_{op}^2)} \quad (61)$$

gegeben ist. τ_{op} bedeutet hier eine optische Relaxationszeit, die im allgemeinen von der elektrischen verschieden ist. ω_p ist die sogenannte Plasmafrequenz; sie ist im wesentlichen eine Funktion der Elektronendichte n /73/:

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m_0}. \quad (62)$$

Zahlenbeispiele für Silber und Gold sind: $\omega_p = 1.43 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$ /74,75/ bzw. $\omega_p = 1.42 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$ /57/. Die optischen Massen wurden von Johnson und Christy /72/ zu $m_0 = 0.96 \pm 0.04$ m (Ag) und $m_0 = 0.99 \pm 0.04$ m (Au) bestimmt.

Im Sichtbaren und Nahen Infrarot ($\omega \tau_{op} \gg 1$) vereinfachen sich die Beziehungen für die Polarisation und Absorption wie folgt:

$$\epsilon' = 1 - \left[\frac{\omega_p}{\omega} \right]^2 \quad \epsilon'' = \frac{1}{\omega \tau_{op}} \left[\frac{\omega_p}{\omega} \right]^2. \quad (63)$$

Man erkennt, daß der Realteil nicht mehr von der optischen Relaxationszeit abhängig ist.

τ_{op} wurde in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe der Beziehung /74/

$$\frac{1}{\tau_{op}} = \frac{1}{\tau_{el}} + \frac{1}{\tau_{ee}} \quad (64)$$

aus Leitfähigkeitsmessungen (τ_{el} , Gleichung (56)) bestimmt. τ_{ee} ist der Elektron-Elektron-Wechselwirkungsterm, er ist frequenz- und temperaturabhängig /76,77/:

$$\frac{1}{\tau_{ee}} = \frac{1}{\tau_{ee0}} \left[1 + \left(\frac{\hbar \omega}{2\pi kT} \right)^2 \right]. \quad (65)$$

Der statische Term τ_{ee0} ($\omega = 0$) ist eine Funktion der Plasmafrequenz und der Temperatur /78/:

$$\frac{1}{\tau_{ee0}} = \omega_p \left(\frac{kT}{\hbar \omega_p} \right)^2. \quad (66)$$

Die Frequenzabhängigkeit der Relaxationszeit wurde von Ehrenreich und Philipp /79/ und Nagel und Schnatterly /80/ auch experimentell nachgewiesen. Um die Größenordnung zu veranschaulichen, sei ein Zahlenbeispiel für das uns interessierende Silber angeführt. Mit $\rho = 1.61 \mu\Omega\text{cm}$ für kompaktes Silber /25/ erhalten wir bei den Wellenlängen $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ und $\lambda = 1152 \text{ nm}$ optische Relaxationszeiten von $\tau_{op} = 2.2 \cdot 10^{-14} \text{ s}$ bzw. $\tau_{op} = 2.9 \cdot 10^{-14} \text{ s}$.

Unterschiedliche Relaxationszeiten für Elektronen in verschiedenen Energiebändern, wie sie von P. Drude /81/ postuliert wurden, werden in der Literatur /82,83/ ebenso diskutiert wie Einflüsse von Korngrenzen /80/.

Der Zusammenhang zwischen dem Streuparameter p an der Metalloberfläche und den optischen Eigenschaften wird im Bereich des anomalen Skineffekts /7,83-85/ durch eine erweiterte Drude-Gleichung /8,20/ erfaßt:

$$\epsilon \approx 1 - \left[\frac{\omega_p}{\omega} \right]^2 - i \frac{1}{\omega \tau_{op}} \left[\frac{\omega_p}{\omega} \right]^2 \left\{ 1 + \frac{3}{8} (1-p) \frac{l_{op}}{d_{skin}} \left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_p} \right)^2 \right]^{3/2} \right\} \quad (67)$$

d_{skin} ist die Skintiefe, die mit Hilfe der Beziehung /83/

$$d_{skin} = \lambda / 2\pi k \quad (68)$$

berechnet werden kann. Für die Wellenlängen $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ und $\lambda = 1152 \text{ nm}$ erhält man für Silber und Gold eine Skintiefe von jeweils $d_{skin} = 21 \text{ nm}$. l_{op} ist die zu τ_{op} gehörige mittlere freie Weglänge.

Der anomale Skineffekt wirkt sich gemäß Gleichung (67) nur auf den Imaginärteil der dielektrischen Funktion ϵ aus. Den Zusammenhang mit den ellipsometrischen Winkeln Δ und ψ verdeutlicht Abbildung 18. Zweckmäßigerweise betrachtet man hier nur die Änderung von Δ und ψ , die bei einer Verringerung des p -Faktors auftritt, d. h.

$$\delta\Delta = \Delta(p=1) - \Delta(p) \quad (69a)$$

bzw.

$$\delta\psi = \psi(p=1) - \psi(p) . \quad (69b)$$

Abbildung 18 macht deutlich, daß $\delta\Delta$ und $\delta\psi$ linear von p abhängen. Für kleine Schichtdicken ($d < 40 \text{ nm}$) ist eine zusätzliche Schichtdickenabhängigkeit der Winkeländerungen $\delta\Delta$ und $\delta\psi$ zu beobachten. Für große Schichtdicken ist dagegen praktisch kein Einfluß der Schichtdicke festzustellen, hier beeinflußt der anomale Skineffekt besonders $\delta\psi$ und weniger $\delta\Delta$.

4.4.3. Der Einfluß der Gasadsorption auf die optischen und elektrischen Eigenschaften

Bei Adsorptionsvorgängen wird in den meisten Fällen eine Zunahme des spezifischen Widerstandes beobachtet /64,86/. Adsorbierte Gasteilchen schaffen zusätzliche Streuzentren an der Oberfläche. Die Elektronen werden diffuser gestreut, was eine Erniedrigung des Streuparameters p zur Folge hat. Es läßt sich eine direkte Beziehung zwischen Widerstandserhöhung und Änderung des

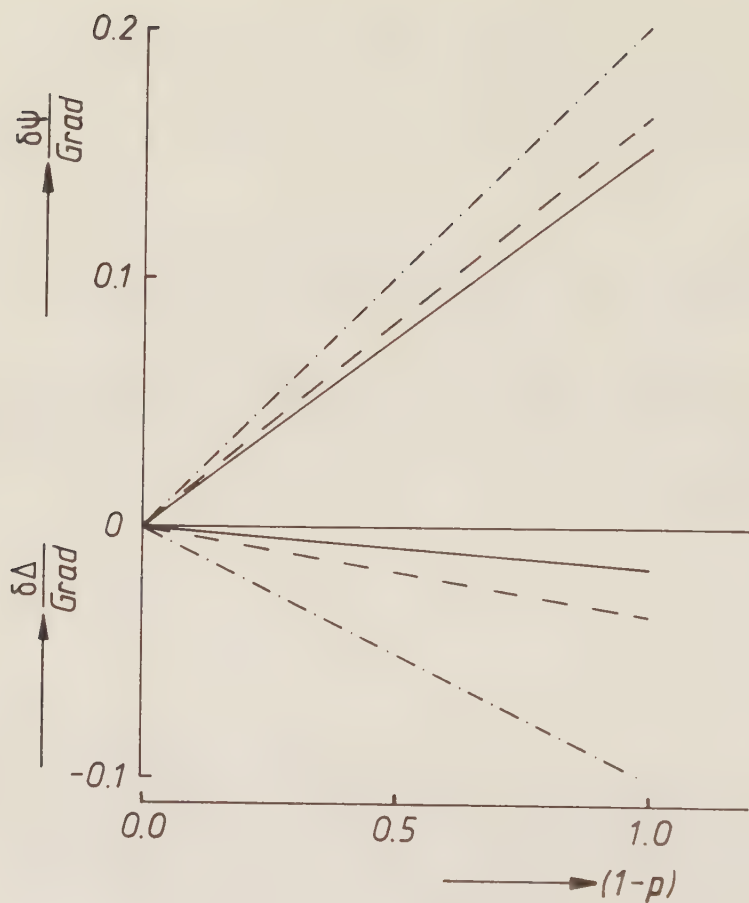


Abb. 18 Einfluß des p-Faktors auf die ellipsometrischen Winkel Δ und ψ ($\lambda = 1152$ nm).

— · — $d = 30$ nm, --- $d = 50$ nm, — $d = 100$ nm.

Streuparameters p aufstellen /74/:

$$\frac{\delta \rho}{\rho} \approx \frac{\delta p}{2(\delta d/3l_0 - 1)} \quad (70)$$

Die Relaxationszeit wird damit effektiv kleiner. Das äußert sich in einer Erhöhung der Absorption. Mit $\tau_{op} = 1.72 \cdot 10^{-14}$ s erhält man z. B. für Silber ($\lambda = 632.8$ nm) $\epsilon = -19.6 - 0.45i$ ($p = 1$) und $\epsilon = -19.6 - 0.63i$ ($p = 0$)*.

Wird bei einer Oxidation eine Änderung der Elektronenkonzentration in einer Oberflächenschicht hervorgerufen, so sollten Polarisierung und Absorption gleichermaßen beeinflusst werden. Die Beziehungen

$$\delta \epsilon' = - \frac{\omega^2 \tau_{op}^2}{1 + \omega^2 \tau_{op}^2} \frac{\delta n}{n} \quad \delta \epsilon'' = \frac{\omega^2 \tau_{op}}{\omega(1 + \omega^2 \tau_{op}^2)} \frac{\delta n}{n} \quad (71)$$

folgen durch Differentiation von Gleichung (61) nach n . Bei einer Erniedrigung der Elektronenkonzentration ($\delta n/n < 0$) wird eine Zunahme der Polarisierung, hingegen eine Abnahme der Absorption beobachtet.

In Abbildung 19 sind die aus Gleichung (71) berechneten $\delta\Delta$ - und $\delta\psi$ -Werte gegen die relative Abnahme ($\delta n/n$) der Elektronenkonzentration bzw. gegen die Relaxationszeit τ_{op} aufgetragen. Die reduzierten Elektronendichten und die Relaxationszeiten beziehen sich auf die ersten beiden Atomlagen eines 30 nm dicken Silberfilms. Bei konstanter Relaxationszeit ($\tau_{op} = 2.03 \cdot 10^{-14}$ s) nimmt $\delta\Delta$ linear mit $\delta n/n$ zu. ψ bleibt praktisch konstant. Bei einer konstanten reduzierten Elektronendichte ($\delta n/n = -0.11$) beobachtet man positivere Werte von $\delta\Delta$ und $\delta\psi$, wenn τ_{op} schrittweise reduziert wird. ψ wird offensichtlich noch stärker beeinflusst als Δ . Kötz et al. /87/ simulierten den Einfluß der Elektronenkonzentration und der Relaxationszeit auf Δ und ψ in einem größeren Spektralbereich; sie kamen zu ähnlichen Resultaten.

* Bei der Berechnung wurde außerdem noch mit $\epsilon_b = 2.5$ /79/ ein reeller Anteil von ϵ berücksichtigt, der von den Core-Elektronen herrührt, auf Einzelheiten soll aber an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

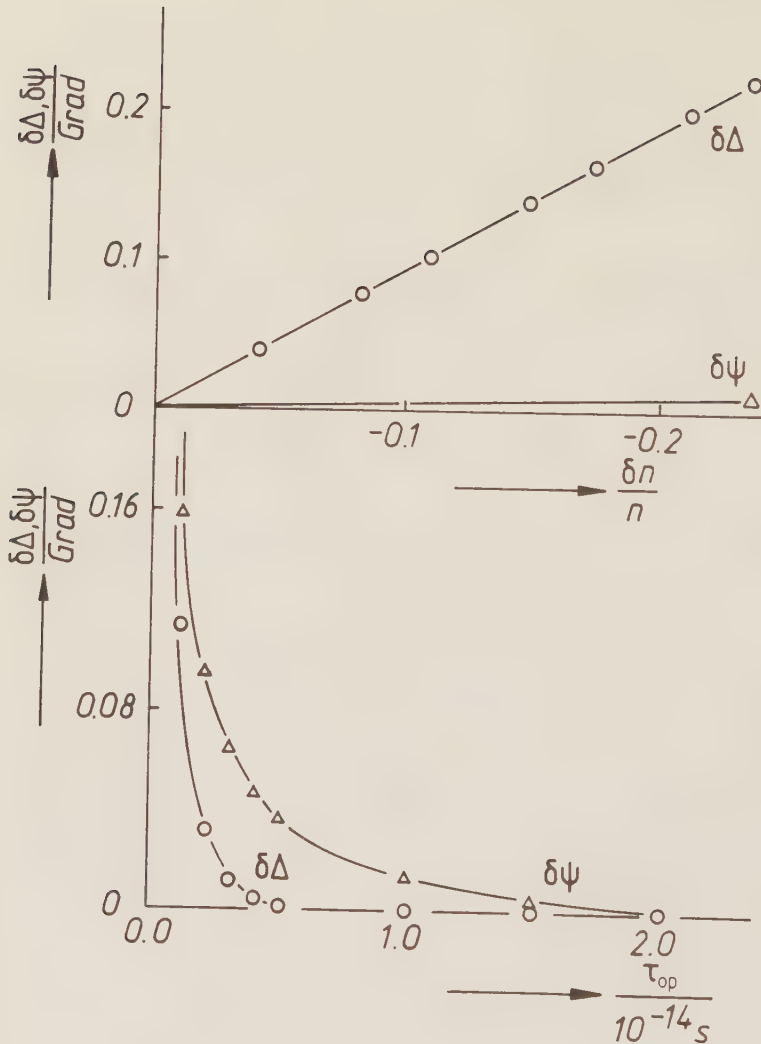


Abb. 19 Einfluß einer kleineren Elektronendichte bzw. einer kleineren Relaxationszeit (im Vergleich zu den Werten des kompakten Metalls, Näheres siehe Text) auf die ellipsometrischen Winkel Δ und ψ ($\lambda = 1152 \text{ nm}$, $d_{\text{Überg.}} = 0.42 \text{ nm}$).

4.5. Nicht-klassische Effekte in der Optik

Auf reflektometrischem Wege erhaltene Spektren von Einkristall-Silberelektroden zeigen in der Nähe der Plasmafrequenz ausgeprägte Strukturen, die mit Hilfe klassischer Methoden nicht gedeutet werden können /88/. Die zusätzlichen Maxima, die auch in Transmissions- und Photoemissionsspektren sichtbar werden, wurden mit der Existenz longitudinaler Wellen im Metall in Verbindung gebracht /89/. Als Folge davon wurde eine Verschiebung der Volumenplasmafrequenz beobachtet. Die dielektrische Funktion ist K -abhängig: $\epsilon(\omega, K)$ (K = Wellenvektor).

Melnik und Harrison /90/ stellten erweiterte Fresnel-Gleichungen auf. Während der Reflexionskoeffizient r_s nach klassischen Methoden berechnet werden kann, wird r_p als

$$r_p = \frac{A_p - B_p}{A_p + B_p} \quad (72)$$

definiert /91/, wobei

$$A_p = \left[\frac{(\epsilon_1 - S^2)^{1/2}}{\epsilon_1} + \frac{S^2(1.0 - \epsilon_1)}{\epsilon_1(K_L^2 - S^2)^{1/2}} \right]^{-1} \quad (73)$$

und

$$B_p = \frac{\epsilon_0}{(\epsilon_0 - S^2)^{1/2}} \quad (74)$$

mit

$$S = \epsilon_0^{1/2} \sin \varphi_0 \quad (75)$$

ist. Die Indizes beziehen sich auf die beiden hier beteiligten Medien Vakuum (0) und Metall (1). φ_0 ist wiederum der Einfallswinkel und K_L ist eine Lösung der Gleichung

$$\epsilon_L(\omega, K_L) = 0. \quad (76)$$

K_L wird in einer Näherungsrechnung zu

$$K_L^2 = \frac{5}{3} \left[\frac{c}{v_F} \right]^2 \left\{ \frac{(\omega_{\tau_{op}} + i)^3}{(\omega_{p_{\tau_{op}}})^2 (\omega_{\tau_{op}})} \left[1 - \frac{\omega_{p_{\tau_{op}}}^2}{\omega(\omega_{\tau_{op}} + i)} \right] \right\} \quad (77)$$

bestimmt.

Wird der Streufaktor von $p = 1$ nach $p = 0$ variiert, ergeben klassische Berechnungen $\delta\Delta = -0.015^\circ$ und $\delta\psi = 0.152^\circ$ ($\lambda = 1152 \text{ nm}$). "non-local"-Rechnungen führen zu $\delta\Delta = -0.016^\circ$ und $\delta\psi = 0.152^\circ$. Beide Methoden führen innerhalb einer Fehlerbreite von 4 % zu gleichen Ergebnissen. Die Absolutwinkel differieren dagegen stärker:

$$\begin{aligned} \Delta(\text{klassisch}) &= 135.67^\circ & \Delta(\text{"non-local"}) &= 136.92^\circ \\ \psi(\text{klassisch}) &= 44.69^\circ & \psi(\text{"non-local"}) &= 44.71^\circ. \end{aligned}$$

Im Nahen Infrarot genügen also für Relativmessungen die klassischen Fresnel-Formeln. Nicht-klassische Effekte werden dagegen im sichtbaren und insbesondere im ultravioletten Spektralbereich wirksam.

5. Meßergebnisse und Diskussion

5.1. Die reinen Silber- und Goldfilme

Zunächst werden die optischen Konstanten der reinen Silber- und Goldfilme sowie der Einfluß der Oberflächenstruktur auf das optische und elektrische Verhalten der Filme diskutiert. Wichtige Voraussetzung für diese Diskussion ist allerdings, daß die Struktur der Filme bekannt ist. Im folgenden soll deshalb erst über die strukturellen Eigenschaften berichtet werden.

5.1.1. Die Struktur der Silber- und Goldfilme

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden sowohl röntgenographische als auch elektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Zu diesem Zweck werden kleine Glasplättchen in die in Abbildung 2 gezeigte Meßzelle eingebracht und unter gleichen Bedingungen mit bedampft. Nach Beendigung der optischen Messungen und Belüften der Vakuumapparatur werden die Plättchen herausgenommen und in die Halterung des Röntgengoniometers bzw. in das Elektronenmikroskop eingesetzt.

5.1.1.1. Röntgenbeugungsmessungen

Die Röntgenbeugungsmessungen wurden mit einem kommerziellen Diffraktometer /92/ in Bragg-Bretano-Fokussierung durchgeführt. Die Apparatur ist an anderer Stelle bereits ausführlich beschrieben /93/. Als Röntgenquelle wurde eine Feinfokus-Kobalt-Röhre verwendet, die eine K_{α} -Strahlung mit $\lambda = 1.7902 \text{ \AA}$ emittiert.

Abbildung 20 zeigt (111)- und (222)-Beugungsreflexe eines bei 373 K getemperten (a) und ungetemperten (b) Goldfilms. Die Dicke beider Filme ist von vergleichbarer Größenordnung (ca. 50 nm). Die Intensität der Reflexe wird durch die Anzahl der Netzebenen parallel zur Filmoberfläche bestimmt, an denen der Röntgenstrahl gebeugt wird. Beim Gold sind die Kristallite offensichtlich nach (111) ausgerichtet, was typisch für kubisch-flächenzentrierte Metalle ist. Man spricht hier von einer (111)-Fasertextur der Filme /94/. Diese Struktur ist während des Aufdampfens bei Raumtemperatur nur schwach ausgeprägt /95/

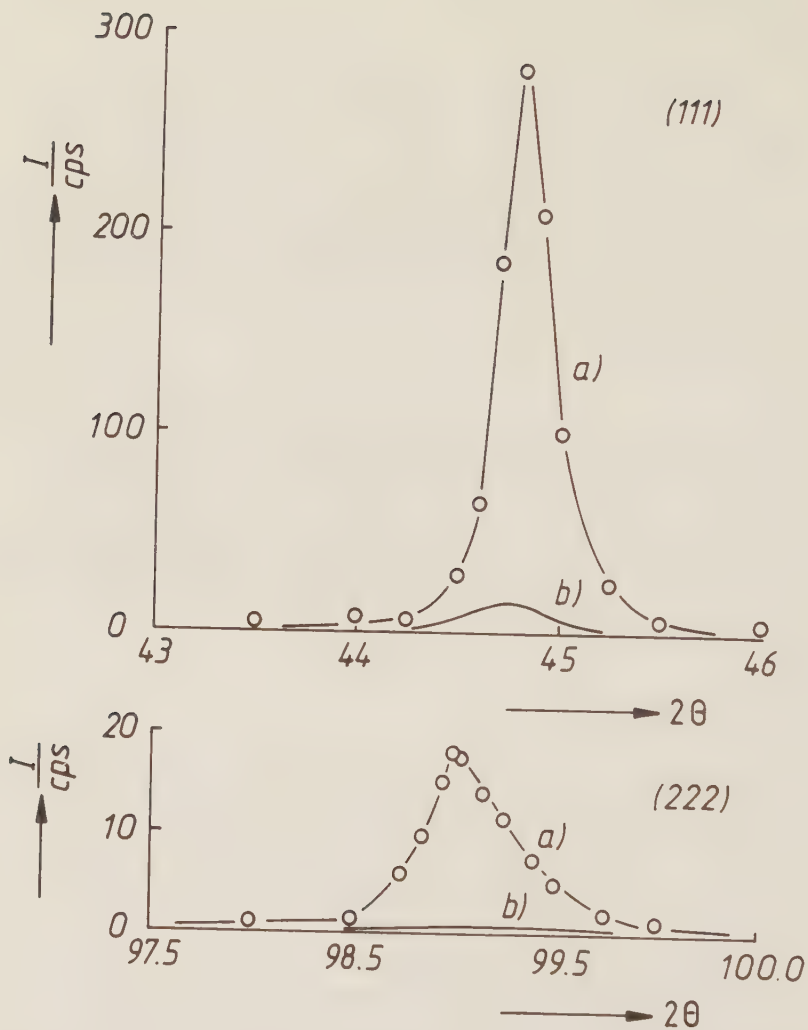


Abb. 20 (111)- und (222)-Röntgenbeugungsreflex eines a) getemperten und b) ungetemperten Goldfilmes ($d \approx 50$ nm).

und wird erst bei nachfolgender Temperung deutlich sichtbar. Silberfilme neigen bei höherer Temperatur zur Koagulation (vgl. Abschnitt 5.6.1.). Sie werden deshalb nur bis maximal 323 K getempert; die (111)-Ausrichtung der Kristallite ist bei diesen Temperaturen nur unwesentlich stärker als bei Raumtemperatur.

Die Beugungsreflexe können mit Hilfe der Funktion

$$\frac{y}{y_{\max}} = \frac{1}{(1+kx^2)^2} \quad (78)$$

beschrieben werden /96,97/. Die mittlere Kristallitgröße D wird dann nach dem Verfahren von Jones und Alexander /98,99/ unter Berücksichtigung der instrumentellen Verbreiterung aus der physikalischen Linienbreite β nach der Beziehung /100/

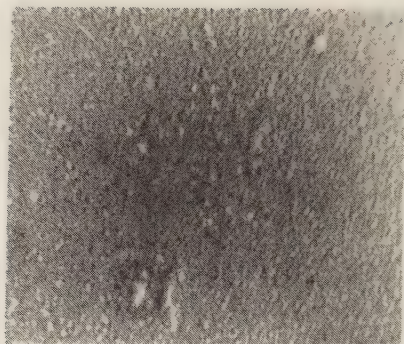
$$D = \frac{k\lambda}{\beta} \frac{1}{\cos\theta} \quad (79)$$

berechnet. k ist die Scherrersche Konstante ($k = 0.9$ für isotrope Kristallite), λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und θ der Glanzwinkel. Für den ungetemperten Goldfilm erhalten wir $D_{111} \approx 25$ nm, für den getemperten Goldfilm finden wir $D_{111} \approx 50$ nm.

5.1.1.2. Elektronenmikroskopische Verfahren

Elektronenmikroskopische Verfahren liefern ein reales Bild der Kristallitstruktur bzw. der Oberfläche. In den Abbildungen 21 bis 24 werden raster-elektronenmikroskopische (REM Autoscan 50, ETEC) und transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen (TEM 400, Phillips) von aufgedampften Silber- und Goldfilmen gezeigt.

Beim REM-Verfahren wird mit einem eng fokussierten Elektronenstrahl (Durchmesser 200 bis 500 Å) ein quadratischer Bereich auf der Probenoberfläche abgerastert /101/. Die erzeugten Sekundärelektronen werden von einem Elektronenkollektor und -detektor (Szintillationszähler) registriert. Dem Elektronenkollektor direkt zugewandte Flächen erscheinen am hellsten, während hinter Vorsprüngen und Gaten sich "Schatten" mit geringerer Intensität bilden.



┌ 1 μ

Abb. 21 REM-Aufnahme eines 30 nm dicken Silberfilms
(Vergrößerung: 9800 fach).



┌ 1 μ

Abb. 22 REM-Aufnahme eines 30 nm dicken Goldfilms
(Vergrößerung: 8900 fach).

Der Vorteil des Rasterelektronenmikroskops liegt in der außergewöhnlichen Tiefenschärfe der Bilder.

Die Oberfläche eines Silberfilms mit einer Schichtdicke von 30 nm (Abbildung 21) ist stark strukturiert. Die laterale Ausdehnung dieser Strukturierungen beträgt ca. 150 nm. Auf der Goldoberfläche (Abbildung 22) erkennen wir nur kleine Körner. Diese Oberfläche erscheint deshalb planer als die eines Silberfilms. Die dunklen Flecke weisen auf eine inhomogene Struktur im Filminneren hin.

Beim sogenannten Abdruckverfahren /101/ wird von der reliefartigen Oberfläche des Films ein dicker Abdruck hergestellt, der von der Probe abgenommen werden kann (Technovitverfahren). Das Negativ wird anschließend schräg mit spektral-reinem Kohlenstoff bedampft, zur Kontraststeigerung werden noch Schwermetalle (z. B. Platin) hinzugesetzt. Der Technovit wird anschließend in Acetonbädern gelöst. Die Bildentstehung beim Abdruckverfahren wird durch Streuung der Elektronen im amorphen Kohlefilm verursacht. Je höher die zu durchstrahlende Probendicke ist, desto höher ist der Verlust an Elektronen; auf diese Weise bestimmt das Oberflächenrelief den Kontrast des Bildes (Streuabsorptionskontrast).

In Abbildung 23 ist der Oberflächenabdruck eines 30 nm dicken Silberfilms gezeigt. Wir erkennen Erhebungen und Vertiefungen (Gräben) auf der Oberfläche. Die Mikrostruktur weist eine laterale Ausdehnung von 100 bis 200 nm auf.

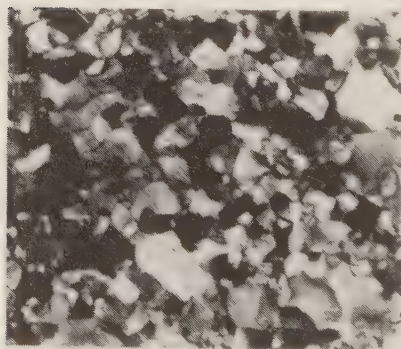
In vielen Fällen lassen sich Teile des Metallfilms direkt vom Glas abheben, dann ist eine direkte Durchstrahlung des Films möglich. Als Beispiel ist in Abbildung 24 die TEM-Aufnahme eines 30 nm dicken Goldfilms gezeigt, der drei Stunden bei 473 K getempert wurde. Hier entziehen diejenigen Netzebenen, die sich annähernd in Braggscher Reflexionsstellung befinden, dem Elektronenstrahl zusätzlich Intensität. Damit ist die lokale Bildhelligkeit festgelegt.

In der TEM-Aufnahme erkennt man eine regellose Anordnung von Goldkristalliten unterschiedlichster Struktur und Größe (mittlere Kristallitgröße 150 bis 200 nm). Eine Vielzahl kleiner Kristallite (Größe < 100 nm) sind zu erkennen, deren laterale Ausdehnung nahezu isotrop ist. Wenige große Kristallite mit einer lateralen Ausdehnung von 300 bis 500 nm weisen eine anisotrope Struktur auf. Bei den Silberfilmen findet man zum Vergleich eine etwas kleinere mittlere Kristallitgröße von 70 nm /22/.



1 μ

Abb. 23 TEM-Aufnahme eines Oberflächenabdruckes von einem 30 nm dicken Silberfilm (Vergrößerung: 36000 fach).



1 μ

Abb. 24 TEM-Aufnahme eines 30 nm dicken Goldfilms (Vergrößerung: 36000 fach).

Ähnliche Kristallitstrukturen weisen durch Elektronenbeschuß auf NaCl aufgedampfte Goldfilme auf, die mittlere Kristallitgröße beträgt dort etwa 100 bis 200 nm /57/. Dieses Ergebnis ist umso erstaunlicher, als dort mit einer vergleichsweise sehr hohen Aufdampfgeschwindigkeit ($v = 140 \text{ nm/min}$) und einer höheren Temperungstemperatur ($T = 523 \text{ K}$) gearbeitet wurde.

5.1.2. Widerstandsverhalten

Wird der spezifische Widerstand sowohl von Gitterfehlern /102/ und eingebauten Fremdatomen /67/ als auch von Oberflächenrauigkeiten und adsorbierten Fremdatomen (z. B. Gasteilchen) bestimmt, dann kann die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Schichtdicke in erster Näherung durch die Beziehung /64/

$$\rho = \rho_0 \cdot \left(1 + Z^+ A^+ \frac{l_0}{d} + Z A \frac{l_0}{d} \right) \quad (80)$$

beschrieben werden. Z ist die Zahl der Streuzentren (pro Flächeneinheit) an der Filmoberfläche, A der Streuquerschnitt und d die Filmdicke.

In den Abbildungen 25 und 26 erkennen wir, daß der spezifische Widerstand unserer Silber- und Goldfilme tatsächlich schichtdickenabhängig ist*. Im angegebenen Schichtdickenbereich ist der spezifische Widerstand der Filme stets größer als der Literaturwert für das kompakte Metall ($\rho_{\text{bulk}} = 1.61 \mu\Omega\text{cm}$ (Ag), $\rho_{\text{bulk}} = 2.20 \mu\Omega\text{cm}$ (Au) /25/). Der Literaturwert wird allerdings annähernd erreicht, wenn die Filme getempert werden (Abbildung 26). In Abbildung 25 zusätzlich eingetragen ist eine von P. Rudolf /103/ angegebene Meßkurve, wobei dort polykristalline Silberfilme auf Silizium-Träger aufgedampft wurden. Die Abweichungen sind recht gering.

Die Auftragung ρd gegen die Schichtdicke d sollte nach Gleichung (80) mit $D = d$ eine Gerade ergeben; aus der Steigung kann ρ_0 bestimmt werden (Abbildung 27 und 28). Für Silber finden wir $\rho_0 = 1.66 \mu\Omega\text{cm}$ in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert. Aus dem Ordinatenabschnitt erhält man $(Z^+ A^+ + Z A) l_0 = 26.3 \text{ nm}$

* Die mit kleinem "o" gekennzeichneten Meßpunkte wurden bei den nachfolgenden Ausgleichsrechnungen (Abbildung 27 und 28) nicht berücksichtigt. Ein Grund für die stärkere Streuung dieser Meßpunkte kann nicht angegeben werden.



Abb. 25 Abhängigkeit des spezifischen Widerstands aufgedampfter Silberfilme von der Schichtdicke bei 295 K (--- Meßkurve aus [103]).

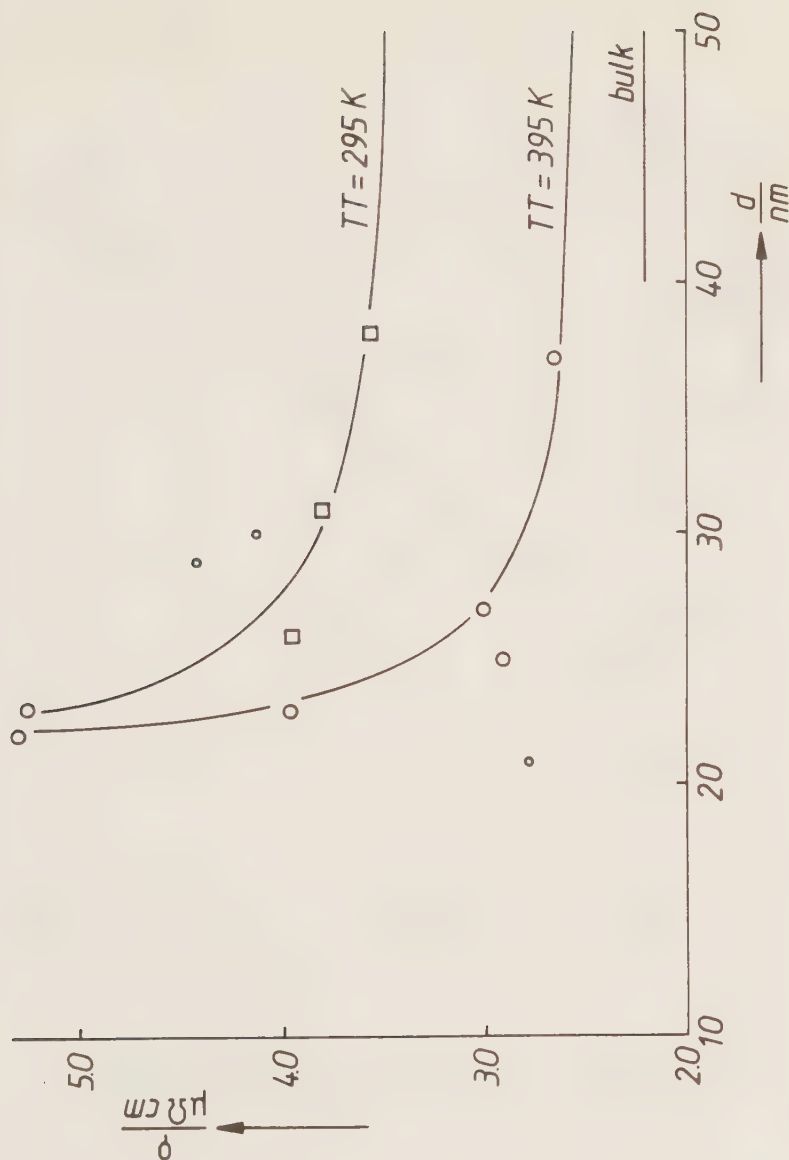


Abb. 26 Abhängigkeit des spezifischen Widerstands aufgedampfter Goldfilme von der Schichtdicke bei 295 K (TT = Temperaturtemperatur).

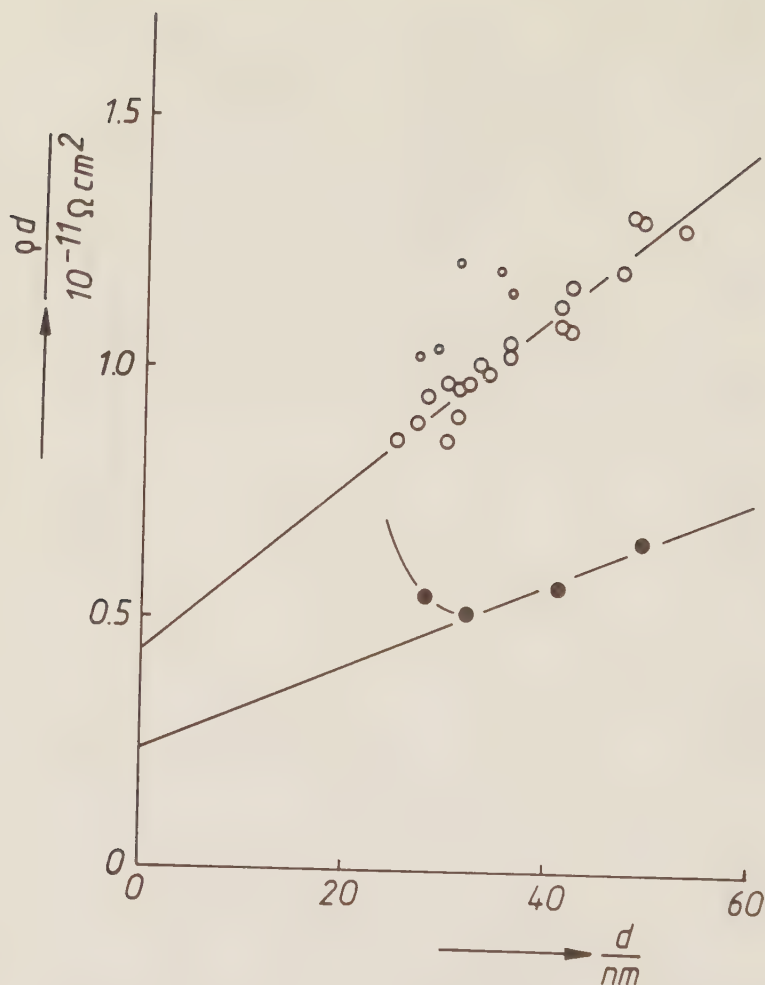


Abb. 27 $\rho d - d$ Plot für die aufgedampften Silberfilme bei 295 K (o) und 77 K (•).

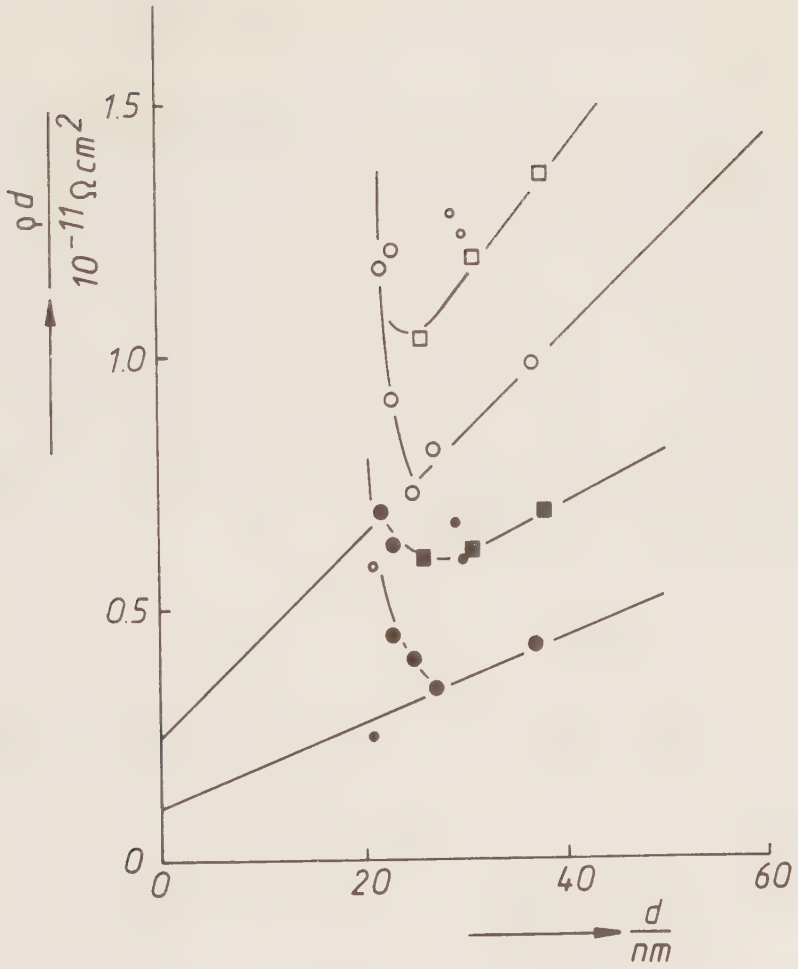


Abb. 28 $\rho d - d$ Plot für die aufgedampften Goldfilme bei 295 K (○) und 77 K (●).

(vgl. /22/: $(Z^+A^+ + ZA)l_0 = 23.6 \text{ nm}$, /103/: $(Z^+A^+ + ZA)l_0 = 15.5 \text{ nm}$, $\rho_0 = 2.26 \mu\Omega\text{cm}$). Für ungetemperte Goldfilme finden wir $\rho_0 = 2.69 \mu\Omega\text{cm}$, für getemperte Goldfilme $\rho_0 = 1.99 \mu\Omega\text{cm}$.

Die sehr niedrigen Werte für ρ_0 weisen auf einen sehr hohen Ordnungsgrad innerhalb der Kristallite hin. Korngrenzen bewirken dagegen eine starke Streuung der Elektronen an den inneren Grenzflächen, so daß der Term $(Z^+A^+l_0/d)$ besonders groß wird. Der Term (ZAl_0/d) dürfte vernachlässigbar klein sein. Eine annähernd spiegelnde Reflexion an der Oberfläche kann vorausgesetzt werden.

Bei allen Filmen beobachteten wir für kleine Schichtdicken zu hohe spezifische Widerstände. Nach Y. Namba /104-106/ sind makroskopische Oberflächenrauigkeiten die Ursache dafür. Spätere quantitative Untersuchungen /105,106/ zeigten, daß die Anwendung des Namba-Modells in der Tat zu einer Abnahme der Leitfähigkeit und damit zu einem starken Anstieg des spezifischen Widerstandes bei kleinen Schichtdicken führt. Experiment und Theorie stimmen allerdings nur überein, wenn die Bedingung

$$\frac{\sigma_0}{l_0} \leq \frac{\sigma_{\text{bulk}}}{l_{\text{bulk}}} \quad (81)$$

erfüllt ist. Da die Elektronendichte n proportional zu $(\sigma/l)^{3/2}$ ist, muß in dünnen Metallfilmen eine geringere Elektronendichte n_0 im Vergleich zum kompakten Metall angenommen werden. Das wird jedoch von mehreren Autoren (u. a. /64/) in Frage gestellt.

Die modifizierte Strehypothese /107/ geht von einer d^3 -Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes aus:

$$\rho = \rho_0 \left(1 + \frac{C}{d} + \frac{CB^2}{d^3} + \dots \right). \quad (82)$$

C berücksichtigt Streuzentren an der Oberfläche, B beschreibt Art und Grad der Rauigkeit. Der d^3 -Term wird besonders für kleine Schichtdicken wirksam.

5.1.3. Die optischen Eigenschaften der Silber- und Goldfilme

5.1.3.1. Experimentelle Meßergebnisse

Die dielektrischen Konstanten ϵ' und ϵ'' wurden mit Hilfe eines Iterationsverfahrens (vgl. Anhang 7.2.2.) aus den ellipsometrischen Winkeln Δ und ψ und der Schichtdicke d bestimmt. Δ und ψ wurden stets nach der Vierzonenmethode ermittelt. Für Silber ($\lambda = 632.8$ nm und 1152 nm) und Gold ($\lambda = 1152$ nm) werden die erhaltenen dielektrischen Konstanten in den Abbildungen 29 bis 31 gezeigt. Bekannte Werte aus der Literatur /20,30,72,75,76,108-111/ sind ebenfalls mit in die Abbildungen aufgenommen. Die genauen Zahlenwerte sowie die experimentell ermittelten und der Rechnung zugrunde gelegten Schichtdicken sind noch einmal in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Die Streubreite der Dielektrizitätskonstanten der einzelnen Filme ist relativ groß. Auch die Literaturdaten streuen untereinander auffällig stark. Johnson und Christy /72/ bestimmten die optischen Konstanten von Silber- und Goldfilmen mit Schichtdicken von 20 bis 50 nm. Die Übereinstimmung mit unseren Meßdaten ist zufriedenstellend. Die aus /76/ entnommenen Literaturdaten für getemperte Goldfilme ($d = 25$ nm) bestätigen ebenfalls unsere Meßwerte. Pells und Shiga /108/ bestimmten die optischen Konstanten von kompaktem Gold. Die Werte dieser Autoren differieren stärker von unseren Meßdaten. Habraken et al. /75/ fanden für Silbereinkristalle $\epsilon = -20.2 - 0.45i$ ($\lambda = 632.8$ nm), für rauhe polykristalline Silberfilme $\epsilon = -9.6 - 0.87i$. Die Ergebnisse bestätigen den Trend der dielektrischen Konstanten unserer Filme. Rauhe Filme weisen offensichtlich eine weniger negative Polarisierung auf.

Einige Silberfilme wurden von uns zusätzlich bei 77 K vermessen. Die durch Vergleich mit Raumtemperatur erhaltene Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Konstanten ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Die Daten der letzten beiden Spalten der Tabelle 2 wurden mit Hilfe des Drude-Modells (Gleichung (61)) unter der Annahme berechnet, daß die Temperaturabhängigkeit im wesentlichen durch die gemessene Änderung des spezifischen Widerstandes mit der Temperatur gegeben ist. Die zugehörigen Mittelwerte von $\Delta\epsilon'/\Delta T$ und $\Delta\epsilon''/\Delta T$ stimmen gut überein.



Abb. 29 Die gemessenen Dielektrizitätskonstanten der aufgedampften Silberfilme ($T = 295$ K). Zusätzlich eingezeichnet sind Literaturwerte (Δ /30/, $\blacktriangle$ /72/, ∇ /110/, $\diamond$ /20/). $\lambda = 632.8$ nm.



Abb. 30 Die gemessenen Dielektrizitätskonstanten der aufgedampften Silberfilme ($T = 295 \text{ K}$). Zusätzlich eingezeichnet sind Literaturwerte (▲ /72/, ◇ /20/).
 $\lambda = 1152 \text{ nm}$.

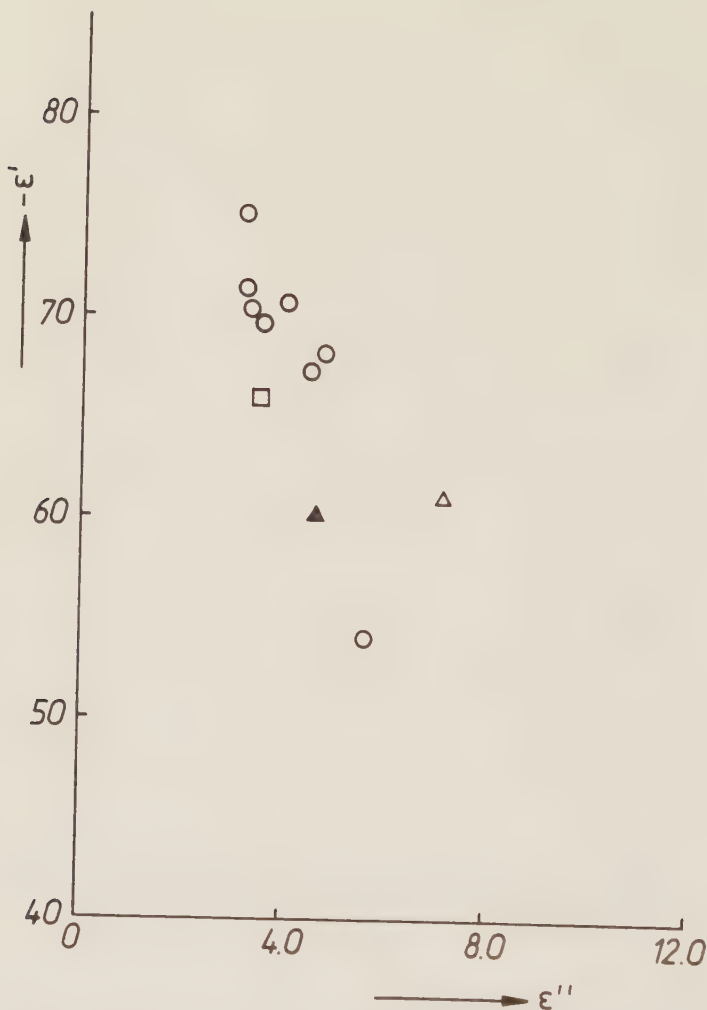


Abb. 31 Die gemessenen Dielektrizitätskonstanten der aufgedampften Goldfilme ($T = 295 \text{ K}$). Zusätzlich eingezeichnet sind Literaturwerte ($\blacktriangle$ /72/, $\square$ /76/, $\triangle$ /108/). $\lambda = 1152 \text{ nm}$.

Tabelle 2 Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Konstanten dünner Silberfilme ($\Delta T = 295 \text{ K} - 77 \text{ K}$, $\lambda = 1152 \text{ nm}$)

Film Nr.	$\frac{\Delta \epsilon'}{\Delta T}$ 10^{-3} K^{-1}	$\frac{\Delta \epsilon''}{\Delta T}$ 10^{-3} K^{-1}	$\frac{\Delta \epsilon'}{\Delta T}$ 10^{-3} K^{-1}	$\frac{\Delta \epsilon''}{\Delta T}$ 10^{-3} K^{-1}
7	0.05	2.80	0.23	2.29
8	1.61	3.21	0.23	4.82
12	3.17	5.55	4.82	4.76
13	4.63	6.28	4.59	6.25
Mittelwert	2.4	4.5	2.5	4.5

Für Goldfilme wurden mittlere Temperaturabhängigkeiten von $\Delta \epsilon' / \Delta T = 0.0044 \text{ K}^{-1}$ bzw. $\Delta \epsilon'' / \Delta T = 0.0032 \text{ K}^{-1}$ gefunden. G. P. Pells /109/ erhielt im Temperaturbereich von 300 bis 500 K $\Delta \epsilon' / \Delta T = 0.0033 \text{ K}^{-1}$ bzw. $\Delta \epsilon'' / \Delta T = 0.0111 \text{ K}^{-1}$ für kompaktes Gold.

Bei einer theoretischen Interpretation der Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten im Nahen Infrarot müssen unterschiedliche Elektronen-Phononen-Relaxationsprozesse bei 77 und 295 K berücksichtigt werden /112/. In der Nähe der Plasmafrequenz sind zusätzlich thermische Einflüsse auf die Gitterstruktur von Bedeutung ; Gitterkontraktionen führen zu höheren Elektronendichten im Atomverband /113/.

5.1.3.2. Anwendung der Drude-Theorie

Die optischen Konstanten sollten für die Wellenlängen $\lambda = 632.8$ und 1152 nm mit Hilfe der Theorie des freien Elektronengases berechnet werden können. Die Plasmafrequenz von Silber ist $\omega_p = 1.43 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$ ($\lambda_p = 132 \text{ nm}$, /75/), von Gold $\omega_p = 1.42 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$ ($\lambda_p = 133 \text{ nm}$, /57/), so daß die Bedingung $\omega < \omega_p$ mit guter Näherung erfüllt ist.

Der Absorptionsterm ϵ'' ist in erster Linie von der Leitfähigkeit σ abhängig. Einige Drude-Werte von Silberfilmen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt und werden mit den ellipsometrisch bestimmten Absorptionswerten verglichen. Eine zusätzliche Berücksichtigung der diffusen Streuung der Elektronen an der Metalloberfläche nach Gleichung (67) würde ϵ'' erhöhen, kann also die leichte Diskrepanz zwischen experimentellen (ellipsometrischen) und theoretischen (Drude'schen) Werten nicht erklären. Vielmehr gelingt eine Deutung, wenn man die in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen deutlich sichtbare Oberflächenrauigkeit in Rechnung stellt, die sich auf die optischen und elektrischen Daten in unterschiedlicher Weise auswirkt.

Ausgewählte Goldwerte sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Die Übereinstimmung zwischen ϵ''_{exp} und ϵ''_{th} ist schlechter als beim Silber, außerdem liegen jetzt die theoretischen Werte zu tief. Dies gilt insbesondere für die hochgetemperten Filme, was wiederum auf einen starken Einfluß der Mikrostruktur hinweist. Beim Vergleich der elektronenmikroskopischen Bilder entsprechender ungetempelter Silberfilme und getempelter Goldfilme erkennt man, daß die Oberfläche der Goldfilme "glatter" ist, dafür der Goldfilm aber eine stärkere Körnigkeit (eine Vielzahl kleiner Körner) aufweist.

Es sei darauf hingewiesen, daß im Fall der Goldfilme die Abweichungen formal auch gedeutet werden können, wenn in Gleichung (67) kleinere p -Werte als 1 eingesetzt werden. Für ungetemperte Goldfilme ergäbe sich etwa $p = 0.8$, für getemperte $p = 0.4$. Inwieweit sich im vorliegenden Fall aber der p -Faktor tatsächlich ändert, muß offen bleiben.

Die Polarisationswerte ϵ' sind nahezu unabhängig von τ_{op} (vgl. dazu Gleichung (61) und (63)). Man erhält für Silber mit $\epsilon_b = 2.5$ (als Anteil der Bindungselektronen, vgl. Anmerkung auf Seite 53) $\epsilon' = -19.5$ ($\lambda = 632.8$ nm); $\epsilon' = -74$ mit $\epsilon_b = 1.5$ für $\lambda = 1152$ nm. Für Gold finden wir bei der Wellenlänge $\lambda = 1152$ nm ebenfalls $\epsilon' = -74$.

Sollen die theoretischen Werte den experimentellen angepaßt werden, könnte man daran denken, kleinere Plasmafrequenzen in Gleichung (61) einzusetzen. Die (negative) Polarisierung nimmt dann ab, wobei die Absorption erst bei relativ hohen spezifischen Widerständen merklich beeinflusst wird. In Tabelle 5 sind alle so korrigierten Drude-Werte unter Angabe der verwendeten Plasmafrequenzen zusammengefaßt. Die Daten gelten wieder für den Fall $p = 1$.

Tabelle 3 Absorptionswerte für Silberfilme ($p = 1$)

Film Nr.	ϵ''_{exp}	ϵ''_{th}	Temperatur/K
1	2.12	2.63	295
3	3.32	3.53	295
7	2.56	2.54	295
8	1.58	1.57	77
23	2.56	2.68	295
24	2.55	2.68	295
25	2.79	2.84	295
4	0.46	0.51	295

Tabelle 4 Absorptionswerte für Goldfilme ($p = 1$)

Film Nr.	ϵ''_{exp}	ϵ''_{th}	Temperatur/K
2	3.35	3.15	295
2	1.79	1.71	77
4	4.03	3.61	295
5	3.60	2.70	295
9	4.51	3.85	295

Tabelle 5 Dielektrische Konstanten der Silber- und Goldfilme

Film Nr.	$\frac{d}{\text{nm}}$	ϵ_{exp}	ϵ_{th}	$\frac{\omega_p}{10^{16} \text{ s}^{-1}}$
Ag- 1	30	-73.3-2.12i	-72.8-2.57i	1.42
Ag- 2	27	-69.9-2.64i	-69.6-3.07i	1.39
Ag- 3	31	-64.9-3.32i	-64.5-2.76i	1.34
Ag- 4	42	-18.1-0.46i	-18.3-0.47i	1.39
Ag- 5	25	-18.9-0.30i	-18.9-0.57i	1.41
Ag- 6	53	-66.4-2.61i	-66.6-1.88i	1.36
Ag- 7	41	-70.9-2.56i	-70.7-2.35i	1.40
Ag- 8	33	-70.5-2.28i	-70.7-2.59i	1.40
Ag- 9	32	-69.7-1.09i	-69.7-2.51i	1.39
Ag-10	47	-67.9-2.64i	-67.6-2.02i	1.37
Ag-11	30	-71.2-1.82i	-70.7-2.73i	1.40
Ag-12	28	-70.9-1.85i	-70.7-2.83i	1.40
Ag-13	49	-67.5-2.96i	-67.6-2.10i	1.37
Ag-14	42	-17.1-3.66i*	-17.0-0.71i	1.35
Ag-15	36	-18.0-0.39i	-18.0-0.46i	1.38
Ag-16	29	-16.8-0.79i	-16.8-0.50i	1.34
Ag-17	48	-16.3-0.82i	-16.5-0.40i	1.33
Ag-18	41	-18.0-0.39i	-18.0-0.44i	1.38
Ag-19	36	-17.8-0.57i	-17.7-0.46i	1.37
Ag-20	27	-68.2-1.62i	-68.6-2.63i	1.38
Ag-21	35	-59.9-3.87i	-59.7-2.11i	1.29
Ag-22	36	-18.3-0.31i	-18.3-0.52i	1.39
Ag-23	31	-72.6-2.56i	-72.8-2.61i	1.42
Ag-24	34	-72.2-2.55i	-71.8-2.55i	1.41
Ag-25	31	-72.6-2.79i	-72.8-2.77i	1.42
Au- 1	31	-14.1-0.53i	-14.1-0.42i	1.25
Au- 2	38	-70.2-3.35i	-70.6-2.91i	1.39
Au- 3	26	-75.0-3.19i	-74.8-3.56i	1.43
Au- 4	30	-70.5-4.03i	-70.6-3.33i	1.39
Au- 5	27	-69.5-3.60i	-69.6-2.42i	1.38
Au- 6	21	-68.0-4.79i	-67.6-2.14i	1.36
Au- 7	23	-15.9-12.54i	-	-
Au- 8	37	-71.4-3.21i	-71.7-2.28i	1.40
Au- 9	29	-67.2-4.51i	-67.5-3.27i	1.36
Au-10	23	-53.9-5.66i	-54.1-1.96i	1.22
Au-11	22	-11.2-19.52i	-	-
Au-12	25	-16.0-1.00i	-15.9-0.40i	1.31
Au-13	46	-66.9-9.41i**	-	-
Au-14	55	-65.8-5.23i**	-65.5-3.09i**	1.34
Au-15	62	-12.9-1.22i	-13.0-0.31i	1.21

* 464 K

** 473 K

Der Vergleich mit den Werten für das kompakte Material ($\omega_p = 1.43 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$ für Silber und $\omega_p = 1.42 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$ für Gold) zeigt eine Erniedrigung von ω_p der Größenordnung 5 %, was einer Erniedrigung der Elektronendichte von etwa 10 % entsprechen würde. Eine solch drastische Abnahme kann aber aufgrund von photoelektrischen Messungen /64/ und Halleffektuntersuchungen /114,115/ weitgehend ausgeschlossen werden. Offensichtlich ist also auch für ϵ' die Rauigkeit der Filmoberfläche bzw. die Mikrostruktur ausschlaggebend. Um diese Effekte auch quantitativ erfassen zu können, werden im folgenden Abschnitt entsprechende Modellrechnungen vorgestellt.

5.1.3.3. Die Oberflächenrauigkeit der Silber- und Goldfilme

Zur Beschreibung der dielektrischen Eigenschaften der rauen Oberflächenschichten wollen wir das EMA-Modell (vgl. Abschnitt 4.3.4.) heranziehen. Für große Füllfaktoren f sind EMA-Modell und MG-Modell gleichwertig, für Füllfaktoren $f \approx 0.5$ ist allein das EMA-Modell gültig /60/.

Abbildung 32 verdeutlicht den Einfluß einer 1 nm dicken Rauigkeitsschicht von Silberfilmen verschiedener Dicke auf die optischen Eigenschaften. Die Dielektrizitätskonstanten sind komplexe Funktionen des Füllfaktors f , der Dicke d_R der Rauigkeitsschicht und der Filmdicke d . Für ideal planparallele Silberfilme finden wir $\epsilon = -74 - 2.3i$ ($\lambda = 1152 \text{ nm}$). Für raue Filme entnimmt man der Abbildung 32:

- (1) Raue Filme weisen stets eine kleinere (negative) Polarisierung auf.
- (2) Für kleine Rauigkeitsgrade ($f < 0.4$ und $f > 0.8$) sind die dielektrischen Konstanten annähernd linear abhängig von d_R .
- (3) Die Absorption wird für kleine Rauigkeitsgrade und kleine Filmdicken abnehmen, für große Filmdicken nahezu unverändert bleiben.
- (4) Für $0.5 < f < 0.8$ wird ein kompliziertes Verhalten der Absorptionswerte erwartet.

Tabelle 6 gibt eine Übersicht über die durch Vergleich von Experiment und theoretischem Modell erhaltenen Größen f (Anteil der Leerstellen in der Filmoberfläche) und d_R (Dicke der Rauigkeitsschicht). Die eingesetzte Filmdicke d

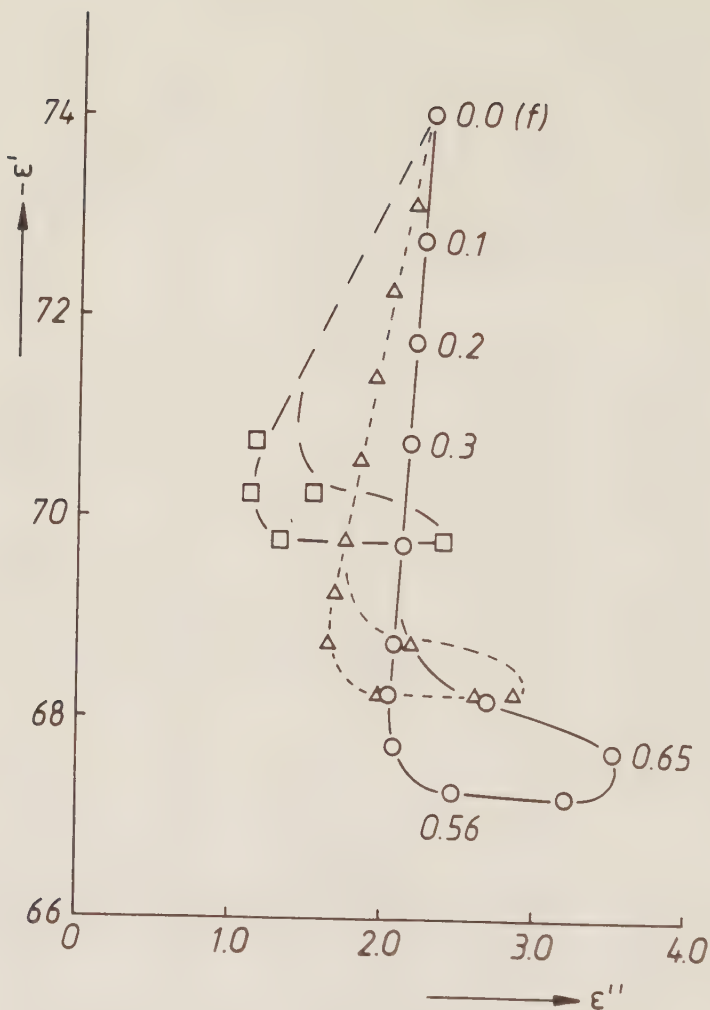


Abb. 32 Einfluß der Rauigkeit auf die Dielektrizitätskonstante von Silberfilmen verschiedener Dicke (nach dem EMA-Modell).
 $\lambda = 1152$ nm, $d_R = 1.0$ nm,
 $\square$ $d = 20$ nm, $\triangle$ $d = 42$ nm, $\circ$ $d = 100$ nm.

Tabelle 6 "voids"-Faktor f und Rauigkeitsschicht d_R von Silber- und Goldfilmen ($\lambda = 1152 \text{ nm}$, $T = 295 \text{ K}$)

Film Nr.	f	f^{Drude}	$\frac{d_R}{\text{nm}}$	$\frac{d_R^{\text{Drude}}}{\text{nm}}$
Ag- 1	0.05	0.05	1.0	1.0
Ag- 2	0.58	0.5	0.8	1.0
Ag- 3	0.65	0.55	2.0	1.6
Ag- 6	0.56	0.65	1.3	1.4
Ag- 7	0.6	0.58	0.5	0.5
Ag- 8	0.56	0.55	0.7	0.7
Ag- 9	0.45	-	1.0	-
Ag-10	0.55	0.56	1.0	1.0
Ag-11	0.3	0.3	1.0	1.0
Ag-12	0.3	0.4	1.0	1.0
Ag-13	0.6	0.58	1.0	1.0
Ag-20	0.5	0.5	1.2	1.2
Ag-21	0.65	0.65	>3.0	3.0
Ag-23	0.65	0.1	0.1	1.0
Ag-24	0.65	0.1	0.1	1.0
Ag-25	0.65	0.1	0.1	1.0
Au- 2	0.6		0.7	
Au- 3	-		-	
Au- 4	0.65		0.7	
Au- 5	0.65		1.0	
Au- 6	0.65		1.3	
Au- 7	-		-	
Au- 8	0.3		1.0	
Au- 9	0.65		1.4	
Au-10	-		-	
Au-11	-		-	

kann der Tabelle 5 entnommen werden. Für die Dielektrizitätskonstanten der homogenen Silber- und Goldfilme wurden, wie zum Teil bereits erwähnt, $\epsilon = -74 - 2.3i$ bzw. $\epsilon = -74 - 3.5i$ eingesetzt. Dies ist natürlich eine recht grobe Annahme, wenn man die Ergebnisse des Abschnitts 5.1.3.2. berücksichtigt. Dort wurde ja gezeigt, daß sich unterschiedliche Leitfähigkeiten der Filme zwar nicht in ϵ' , wohl aber in ϵ'' bemerkbar machen. Deshalb wurden der Rechnung in einem zweiten Schritt die nach der Drude'schen Theorie ermittelten ϵ' - und ϵ'' -Werte zugrunde gelegt. Die so erhaltenen Ergebnisse sind mit f^{Drude} und d_R^{Drude} bezeichnet und zusätzlich in Tabelle 6 aufgenommen.

Man erkennt, daß die Filme durchaus unterschiedliche Füllfaktoren aufweisen, die von "glatten" Oberflächen ($f \approx 0.1$) bis zu ausgeprägten Reliefprofilen ($f \approx 0.6$) reichen. Die Dicke der Rauigkeitsschicht beträgt dabei 3 bis 5 % der Filmdicke.

Bei den Goldfilmen sind die hohen Absorptionswerte bemerkenswert. Ähnlich hohe Werte wurden von Pells und Shiga /108/ und J. Hodgson /116/ für getempertes Gold gefunden. U. Kreibitz /112/ beobachtete einen direkten Zusammenhang zwischen ϵ'' und dem reziproken Durchmesser kleiner, in einer Glasmatrix eingeschlossener Goldpartikel. Die Relaxationszeit wird hier durch einen zum Partikeldurchmesser proportionalen additiven Term modifiziert. Aspnes et al. /57/ stellten fest, daß auf Glas aufgedampfte Goldschichten im Nahen Infrarot eine Streubreite von $\Delta\epsilon'' \approx 1.5$ aufweisen. Die Mikrostruktur der Goldfilmoberflächen ist offensichtlich einerseits als Zentrum zusätzlicher Elektronenstreuung zu sehen; andererseits ist sie als "effektives Medium" mit Hilfe des EMA-Modells beschreibbar. Beide Mechanismen können die hohe Absorption der Goldfilme erklären.

5.2. Die Wechselwirkung der Silberfilme mit Sauerstoff

In diesem Kapitel wollen wir den Einfluß der Sauerstoffadsorption auf die optischen und elektrischen Eigenschaften der Silberfilme diskutieren. In Anlehnung an die Arbeiten von Bootsma et al. /45/ werden die Winkeländerungen $\delta\Delta (= \bar{\Delta} - \Delta)$ und $\delta\psi (= \bar{\psi} - \psi)$ gegen die Gasbelegung aufgetragen ($\bar{\Delta}$, $\bar{\psi}$ sind die gemessenen Winkel für den unbelegten Film /4/). Hierdurch wird die Meßmethode so empfindlich, daß schon Bruchteile von Monolagen eindeutig nachgewiesen werden können.

5.2.1. Die Sauerstoffadsorption bei 295 K und 77 K – Meßergebnisse

Die Abbildungen 33 bis 36 zeigen repräsentative Meßkurven für die Sauerstoffadsorption an Silberfilmen bei 295 K und 77 K. Es sind jeweils die Winkeländerungen $\delta\Delta$ und $\delta\psi$ und die relative Widerstandsänderung $\delta R/R$ gegen die Belegung (adsorbierte Sauerstoffmoleküle pro Flächeneinheit) aufgetragen. Jeder Meßpunkt beschreibt die Phasen-, Amplituden- und Widerstandsänderung bei der Zugabe einer definierten Gasmenge, die nach dem im Abschnitt 2.7. angesprochenen Eichverfahren in die entsprechende Belegung umgerechnet wird. Das Adsorptionsgleichgewicht stellt sich bei den ersten Gaszugaben relativ schnell ein (nach ca. 3 bis 5 Minuten), bei höheren Belegungen ist der Zeitbedarf höher (bis zu 30 Minuten).

Für die drei Meßgrößen wird ein charakteristischer Anstieg mit zunehmender Gasbelegung beobachtet. Bis etwa $2.0 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² finden wir ein annähernd lineares Verhalten, das bei höheren Belegungen in einen Sättigungswert einmündet. Dieser Sättigungswert differiert allerdings noch von Film zu Film, wie der nachfolgenden Tabelle entnommen werden kann. Als Ursache hierfür sind wiederum die bereits beschriebenen unterschiedlichen Oberflächenrauigkeiten zu diskutieren. Die maximale Änderung von $\delta\Delta$ ist wesentlich größer als die von $\delta\psi$.

Tabelle 7 Änderungen der ellipsometrischen Winkel $\delta\Delta_{\max}$ und $\delta\psi_{\max}$ bei der Adsorption von Sauerstoff an Silberfilmen ($\lambda = 1152$ nm, $T = 295$ K)

Film Nr.	$\frac{\delta\Delta_{\max}}{\text{Grad}}$	$\frac{\delta\psi_{\max}}{\text{Grad}}$
Ag-1	0.80	0.11
Ag-2	0.46	0.15
Ag-3	0.60	0.17
Ag-6	0.50	0.08

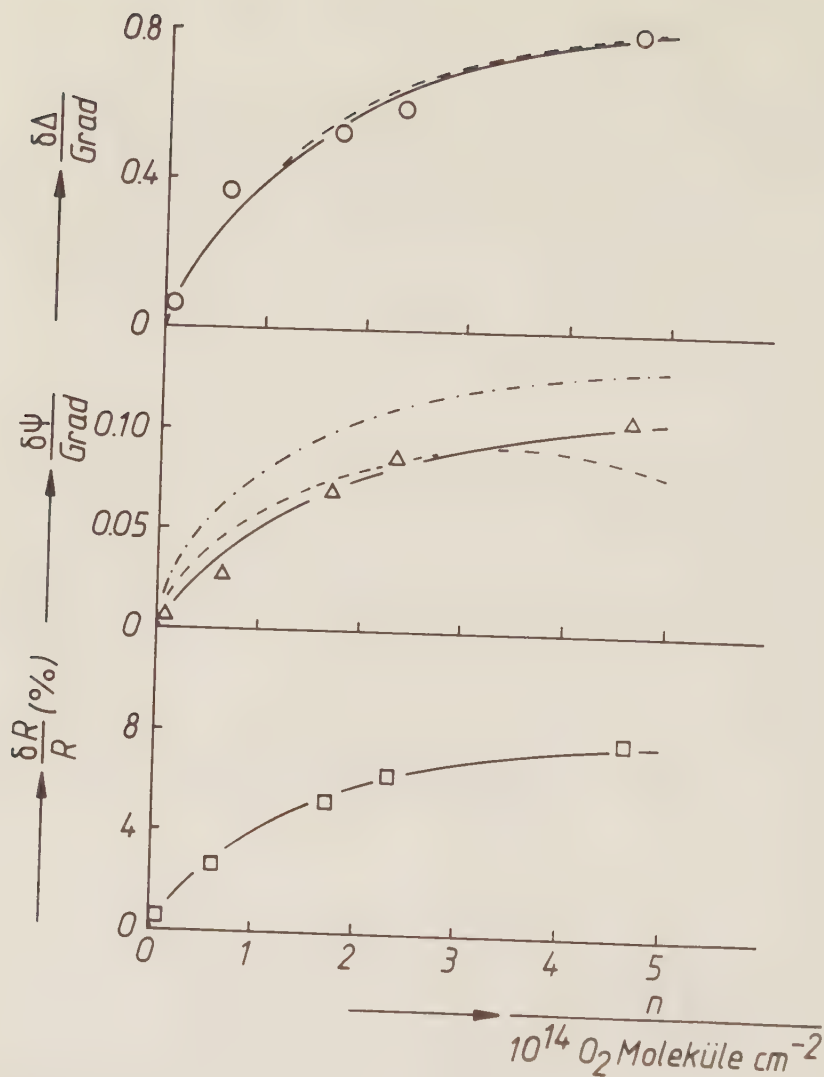


Abb. 33 Änderung der ellipsometrischen Winkel und des Widerstandes bei der Belegung des Silberfilms Ag-1 mit Sauerstoff ($\lambda = 1152 \text{ nm}$).
 --- $\epsilon_{\text{ads}} = -2.8 - 5.0i$, $d_{\text{ads}} = 0.44 \text{ nm}$, --- mit p-Effekt.

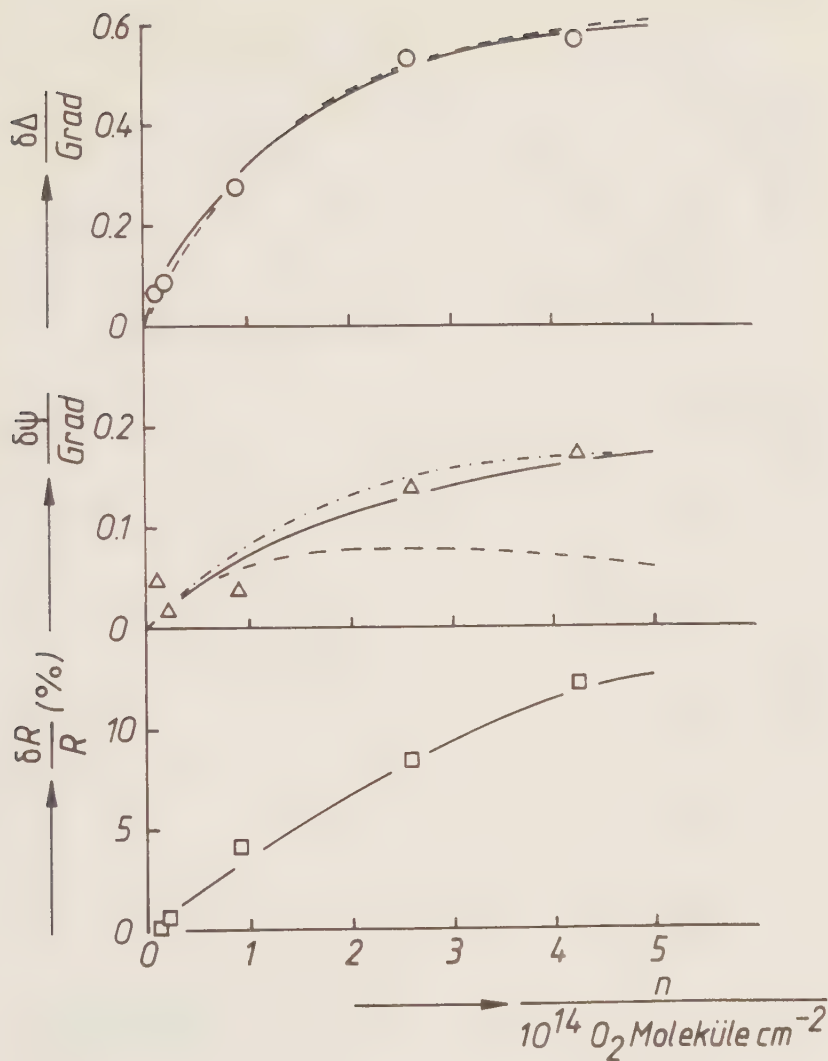


Abb. 34 Änderung der ellipsometrischen Winkel und des Widerstandes bei der Belegung des Silberfilms Ag-3 mit Sauerstoff ($\lambda = 1152 \text{ nm}$).

--- $\epsilon_{\text{ads}} = -2.6 - 3.5i$, $d_{\text{ads}} = 0.32 \text{ nm}$, -.- mit p-Effekt.

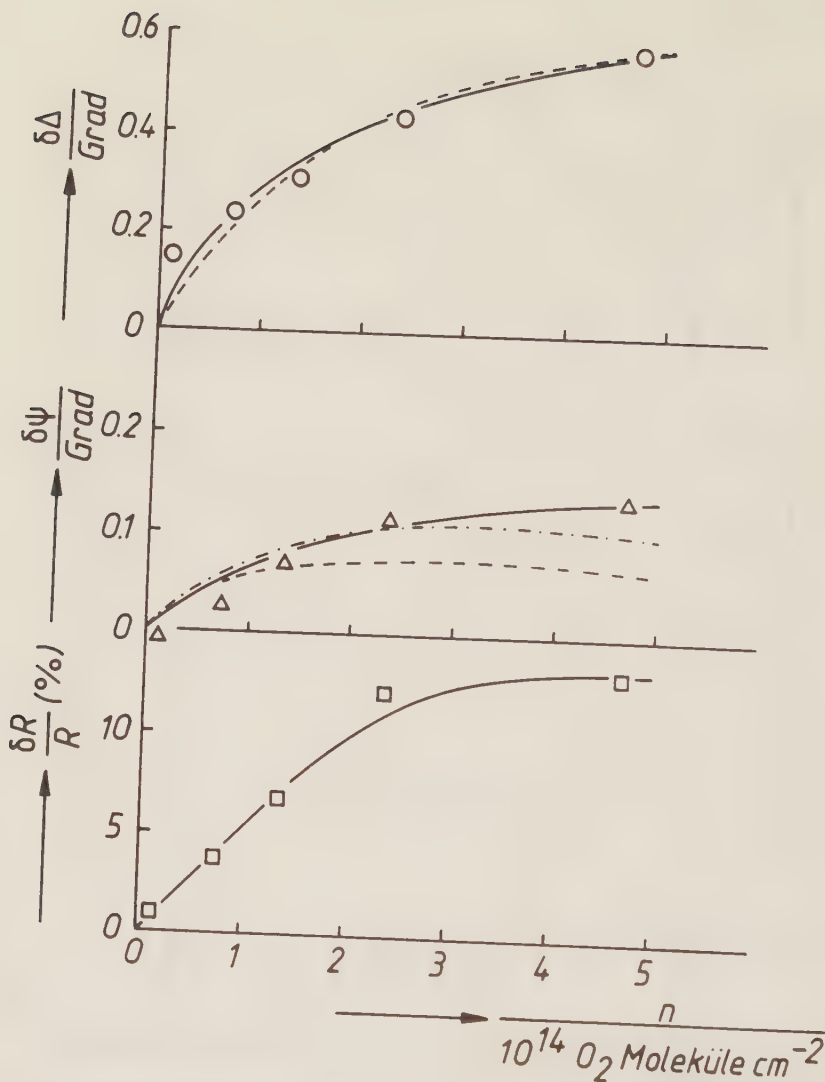


Abb. 35 Änderung der ellipsometrischen Winkel und des Widerstandes bei der Belegung des Silberfilms Ag-12 mit Sauerstoff bei 77 K ($\lambda = 1152 \text{ nm}$).

--- $\epsilon_{\text{ads}} = -2.0 - 4.0i$, $d_{\text{ads}} = 0.31 \text{ nm}$, - - - mit p-Effekt.

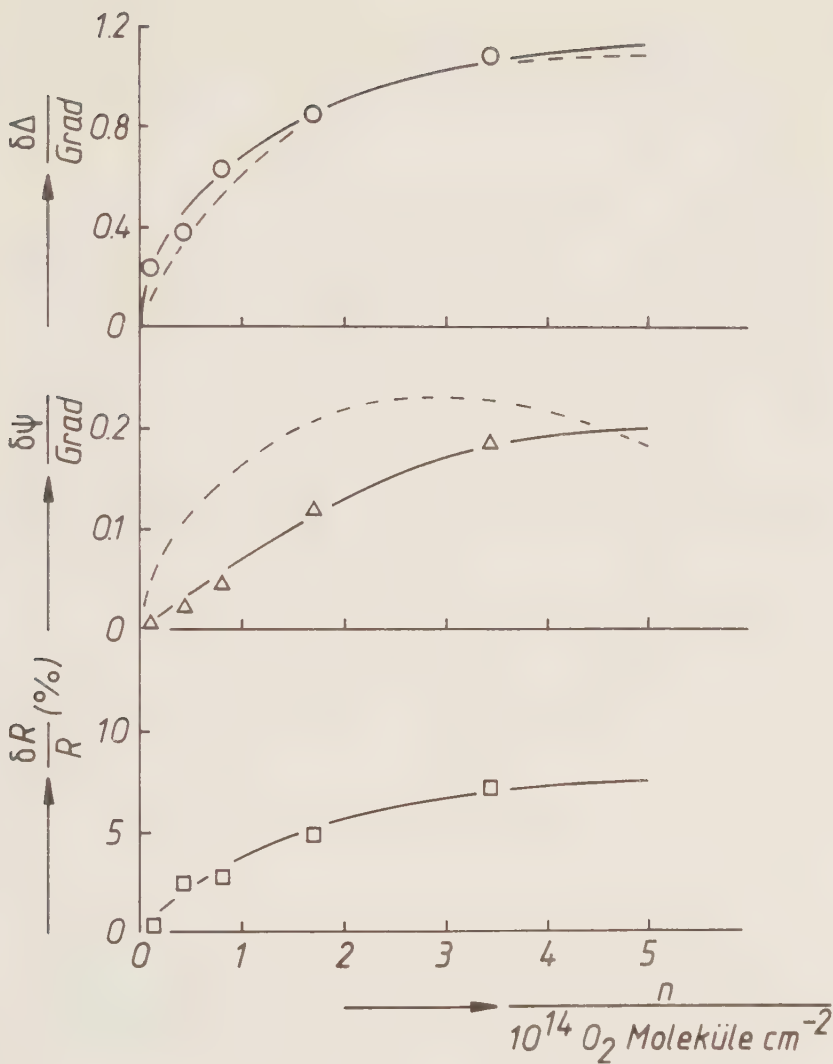


Abb. 36 Änderung der ellipsometrischen Winkel und des Widerstandes bei der Belegung des Silberfilms Ag-4 mit Sauerstoff ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$).

--- $\epsilon_{\text{ads}} = -2.0 - 3.0i$, $d_{\text{ads}} = 0.50 \text{ nm}$.

Bei 295 K und 77 K adsorbierter Sauerstoff unterscheidet sich hinsichtlich der optischen Eigenschaften nur wenig. Für die Wellenlänge $\lambda = 632.8$ nm beobachtet man ebenfalls positive $\delta\Delta$ - und $\delta\psi$ -Werte bei Raumtemperatur. Die Winkeländerungen $\delta\Delta$ und $\delta\psi$ sind bei dieser Wellenlänge allerdings größer ($\delta\Delta_{\max} = 1.1^\circ$, $\delta\psi_{\max} = 0.2^\circ$).

5.2.2. Widerstandsverhalten bei der Sauerstoffadsorption

In allen Fällen wurde eine Widerstandszunahme beobachtet /19/. Nach der Matthiesen-Regel setzt sich der spezifische Widerstand ρ_{ads} additiv aus zwei Termen zusammen /64/:

$$\rho_{\text{ads}} = \rho + \Delta\rho. \quad (83)$$

ρ ist der spezifische Widerstand des unbelegten Films, $\Delta\rho$ die additive Änderung während der Gasadsorption. $\Delta\rho$ wird auf - durch adsorbierte Gasteilchen bedingte - zusätzliche Streuzentren für die Leitungselektronen im Metall zurückgeführt. Bei unbelegten Filmen ist die Zahl der Streuzentren Z (pro Flächeneinheit) an der Oberfläche (Gleichung (80)) in den meisten Fällen zu vernachlässigen. Beim Adsorptionsprozeß muß der Term (ZA) berücksichtigt werden. Sind n Moleküle pro Flächeneinheit adsorbiert ($Z = n$), erhält man die Beziehung /117

$$\rho = \rho_0 \left(1 + Z^+ A + \frac{l_0}{d} + nA \frac{l_0}{d} \right), \quad (84)$$

die nach Umformung eine Beziehung zwischen Widerstandserhöhung und Zahl der adsorbierten Moleküle (pro Flächeneinheit) liefert:

$$\Delta\rho = \frac{\rho_0 l_0}{d} An. \quad (85)$$

Im Fuchs-Sondheimer-Modell /68,69/, das planparallele Grenzflächen voraussetzt, wird der Einfluß der Gasadsorption auf den spezifischen Widerstand durch die Abnahme des Anteils p der spiegelnd reflektierten Elektronen mit zunehmender Adsorption beschrieben. Daraus folgt

$$\Delta\rho = -\frac{3}{8} \frac{\rho_0 l_0}{d} \Delta p. \quad (86)$$

Unter der Annahme spiegelnder Reflexion vor der Adsorption und diffuser Reflexion nach der Adsorption erhält man eine Beziehung für die maximale Änderung des spezifischen Widerstandes:

$$\Delta \rho_{\max}^{\text{th}} = \frac{3}{16} \frac{\rho_0^{\text{th}}}{d} \quad (87)$$

Die gemessenen maximalen Widerstandsänderungen $\Delta \rho_{\max}^{\text{exp}}$ sollten in einer doppelt-logarithmischen Auftragung gegen d auf einer Geraden mit der Steigung -1 liegen. Abbildung 37 zeigt, daß dies für Schichtdicken $d > 30$ nm tatsächlich der Fall ist. Für kleinere Schichtdicken beobachtet man größere Widerstandsänderungen als erwartet. Wir müssen hier mit einem erhöhten Streuquerschnitt A einer rauhen Filmoberfläche rechnen. Eine d^3 -Abhängigkeit kann diskutiert werden /107/. Mit $\rho_0^{\text{th}} = 8.3 \cdot 10^{-6} \mu\Omega\text{cm}^2$ /118/ erhält man $\Delta \rho_{\max}^{\text{exp}} / \Delta \rho_{\max}^{\text{th}} = 0.52$, woraus sich nach Gleichung (85) mit $n = 5.0 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² $A = 0.019 \text{ nm}^2$ ergibt. Aus Widerstandsmessungen bei 77 K erhalten wir $\Delta \rho_{\max}^{\text{exp}} / \Delta \rho_{\max}^{\text{th}} = 0.6$ und $A = 0.023 \text{ nm}^2$ /117/. Der relativ hohe Streuquerschnitt für die Leitungselektronen ist aufgrund der starken Bindung Sauerstoff-Silber ($q_{\text{ads}} = 190 \text{ kJ/mol}$ /28/) verständlich.

5.2.3. Die optischen Eigenschaften von adsorbiertem Sauerstoff

Physisorbierte Phasen wie Krypton auf Silizium und Germanium /5,45/ oder Xenon auf Graphit /119/ lassen sich durch die Lorentz-Lorenz-Beziehung beschreiben. In guter Näherung erhält man

$$\delta\Delta = C' \alpha \Theta / \lambda \quad \delta\psi \approx 0. \quad (88)$$

α ist die Polarisierbarkeit, Θ der Belegungsgrad, λ die Wellenlänge. C' ist eine Funktion der Wellenlänge, des Einfallswinkels und der optischen Konstanten des Substrats. Die beobachteten positiven $\delta\Delta$ -Werte können somit zwanglos gedeutet werden, wenn die adsorbierten Gase durch einen reellen Brechungsindex beschrieben werden können. Um positive $\delta\psi$ -Werte zu erklären, wurde von mehreren Autoren /17,74/ für Adsorptionsschichten komplexe, nicht-dispersive dielektrische Funktionen ϵ vorgeschlagen.

Eine Anpassung des Kurvenverlaufs der Abbildungen 33 bis 36 ist möglich, wenn komplexe Dielektrizitätskonstanten mit negativem Realteil für die Adsorptions-

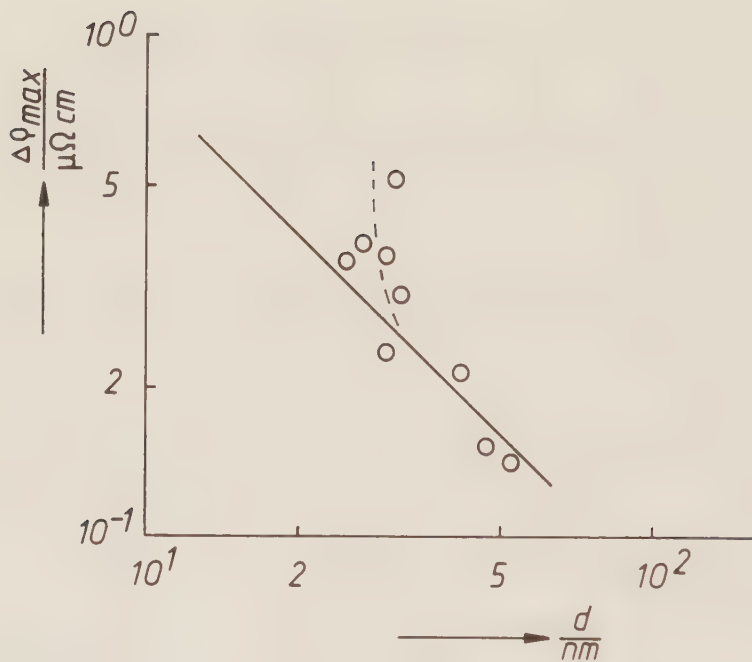


Abb. 37 Abhängigkeit der maximalen Widerstandszunahme bei der Sauerstoff-adsorption von der Dicke der Silberfilme ($T = 295$ K). Zusätzlich eingezeichnet ist eine Gerade mit der Steigung -1 .

schicht angenommen werden. Damit erhält adsorbierter Sauerstoff einen gewissen Metallcharakter. Negative Realteile in komplexen dielektrischen Funktionen von Adsorbatsystemen haben bereits Bennett und Penn /120/ vorausgesagt. In ihrer Arbeit beschreiben sie resonante Bindungsverhältnisse zwischen Leitungselektronen des Metalls und Elektronen der adsorbierten Phase.

In den Abbildungen 33 bis 36 sind neben den Meßkurven nach einem Dreischichtenmodell berechnete Kurven (gestrichelte Kurven) aufgetragen. Die Adsorptionsschicht wurde dabei nach dem Lorentz-Lorenz-Modell beschrieben. Die charakteristischen Parameter ϵ_{ads} und d_{ads} der Sauerstoffschicht wurden so gewählt, daß die berechneten $\delta\Delta$ -Werte den experimentell gefundenen Kurvenverlauf möglichst genau beschreiben. Auf diesem Wege wurde für Abbildung 33 $\epsilon_{\text{ads}} = -2.8 - 5.0i$ erhalten. Die entsprechenden Werte für die Meßkurven der Abbildungen 34 bis 36 sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Man erkennt aus den Abbildungen 33 bis 36, daß mit diesen Parametern die Belegungsabhängigkeit von $\delta\Delta$ recht gut beschrieben werden kann. Für $\delta\psi$ gilt das nur mit Einschränkungen. Während in Abbildung 33 auch für $\delta\psi$ eine gute Übereinstimmung beobachtet wird, ist diese in den Abbildungen 34 und 35 schlechter und insbesondere für die Wellenlänge $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ unbefriedigend (Abbildung 36).

Diese Diskrepanzen lassen sich verringern, wenn zusätzlich der anomale Skin-effekt gemäß Gleichung (67) berücksichtigt wird. Die Theorie /74/ liefert eine direkte Beziehung zwischen der Widerstandserhöhung ($\delta\rho/\rho$) und der Abnahme des Streuparameters (δp) (Gleichung (70)). Eine Änderung von p wirkt sich dabei, wie bereits erwähnt, im wesentlichen auf den Gesamtbetrag $\delta\psi$ aus. Abbildung 38 verdeutlicht anhand der Filme Ag-1 und Ag-3 die direkte Beziehung zwischen der Widerstandserhöhung und der Änderung des Winkels ψ des Amplitudenverhältnisses. Die Schichtdickenabhängigkeit von δp bleibt in weiteren Berechnungen unberücksichtigt. Für große Änderungen δp werden positive Änderungen $\delta\psi(p)$ erwartet. Entsprechende theoretische Kurven sind zusätzlich in die Abbildungen 33 bis 35 mit aufgenommen (strichpunktierte Kurven). Man sieht deutlich, daß nun auch die Belegungsabhängigkeit von $\delta\psi$ gut wiedergegeben wird. Alle erhaltenen Daten sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Die gefundenen Dicken der Adsorptionsschicht liegen gegenüber dem Durchmesser von atomarem Sauerstoff ($d = 0.2 \text{ nm}$ /20/) zu hoch. Kempa et al. /17/ berechnen für Silbereinkristalle eine Schichtdicke von $d_{\text{ads}} = 0.34 \text{ nm}$. Albers et al. /111/ legen ihren Berechnungen eine Schichtdicke von $d_{\text{ads}} = 0.28 \text{ nm}$ für atomar

Tabelle 8 Die optischen Eigenschaften von Sauerstoff auf polykristallinen Silberfilmen

Film Nr.	ϵ_{ads}	$\frac{d_{\text{ads}}}{\text{nm}}$	$\delta\rho/\rho$	$\frac{l_{\text{op}}}{\text{nm}}$	$\frac{d}{\text{nm}}$	$\delta\rho$	$\frac{\delta\psi(p)}{\text{Grad}}$	$\frac{\tau}{\bar{K}}$
1	-2.8-5.0i	0.44	0.076	27.0	30	0.30	0.046	295
3	-2.6-3.5i	0.32	0.125	19.7	31	0.80	0.120	295
12	-2.0-4.0i	0.31	0.133	39.6	28	0.23	0.034	77
4	-2.0-3.0i	0.50	0.075	27.7*	42	0.46*	0.054*	295

* Diese Daten wurden in Abbildung 36 nicht mit aufgenommen.

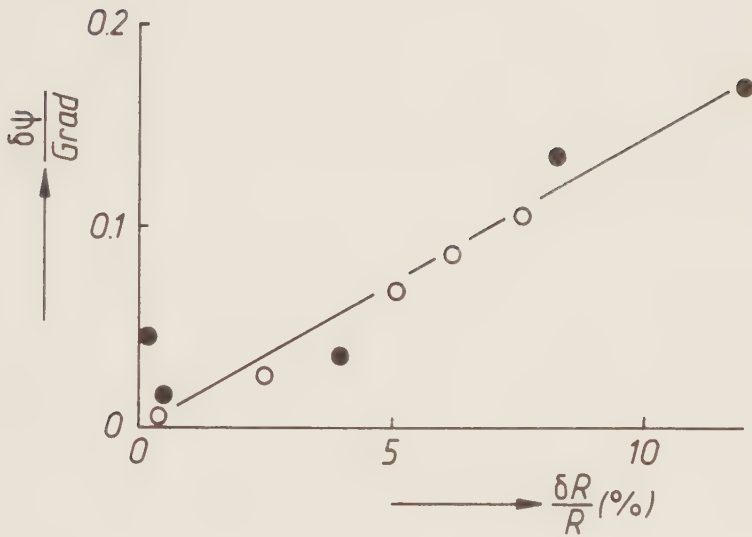


Abb. 38 Zusammenhang zwischen der relativen Widerstandszunahme $\delta R/R$ und der Winkeländerung $\delta\psi$ bei der Sauerstoffadsorption an Silberfilmen ($\lambda = 1152 \text{ nm}$, $T = 295 \text{ K}$).

o Ag-1, ● Ag-3.

gebundenen Sauerstoff zugrunde. Wahrscheinlich ist die Adsorptionsschicht aus einer Monolage Sauerstoff und Oberflächenatomen des Silberfilms zusammengesetzt.

Die Belegungsabhängigkeit von $\delta\psi$ in Abbildung 36 ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) konnte auch unter Berücksichtigung von $\delta\psi(p)$ nicht zufriedenstellend angepaßt werden. Eine Anpassung wäre zwar möglich, wenn man ϵ_{ads} in geeigneter Weise modifizieren würde, doch scheitert dann eine Beschreibung von $\delta\Delta$. In der Literatur /20/ wird auch ein Vierschichtenmodell diskutiert, das eine Übergangsschicht berücksichtigt, die sich bei fortschreitender Adsorption ausbilden soll. Es fehlen aber konkrete Angaben zur Dielektrizitätskonstanten und zur Dicke der Schicht. Zudem ergeben sich komplizierte, nicht-eindeutige Zusammenhänge zwischen $\delta\Delta$ und $\delta\psi$ bzw. n und k /30/, die nur bei Kenntnis der Natur der Übergangsschicht spezifiziert werden können.

Bei der Chemisorption von Sauerstoff auf Silber wird in der Literatur auch mit einem veränderten optischen Verhalten des Metalls nahe seiner Oberfläche gerechnet. Nach dieser Vorstellung verursacht der Sauerstoff eine positive Aufladung der Oberfläche /75/. Die Sauerstoffionen sollen einen reellen Brechungsindex besitzen. Die optischen Konstanten der obersten Metallschichten unterscheiden sich dann vom "bulk"-Wert durch reduzierte Elektronendichten und/oder kleinere mittlere freie Weglängen l_{op} . Der Einfluß reduzierter Relaxationszeiten τ_{op} und veränderter Elektronendichten auf die ellipsometrischen Winkel Δ und ψ wurde bereits in Abbildung 19 dargelegt. Die genaue Rechnung zeigt, daß man die Meßwerte der Abbildungen 33 bis 36 auch nach einem Vierschichtenmodell erklären kann. Allerdings setzt ein solches Modell die Kenntnis einer Vielzahl von variablen Parametern (z. B. $d_{\text{überg.}}$, d_{ads} etc.) voraus. Der genaue Zusammenhang zwischen den Meßgrößen (z. B. $\delta R/R$) und den veränderten elektrischen Eigenschaften der Übergangsschicht (z. B. n , τ) ist ebenfalls nicht bekannt. Das Modell scheitert auch bei der Beschreibung wellenlängenabhängiger $\delta\Delta$ - und $\delta\psi$ -Werte, wie sie bei spektroskopischen Meßverfahren in der Ellipsometrie beobachtet werden /87/.

Der Vollständigkeit halber soll auch versucht werden, das bereits besprochene EMA-Modell (Abschnitt 4.2.3.) zur Beschreibung der Belegungsabhängigkeit heranzuziehen. Wieder werden die Parameter ϵ_{ads} und d_{ads} so gewählt, daß das Maximum in $\delta\Delta$ optimal angeglichen ist. Die Ergebnisse der Rechnung sind in Abbildung 39 zusammengestellt (gestrichelte Kurven). Zum Vergleich sind die

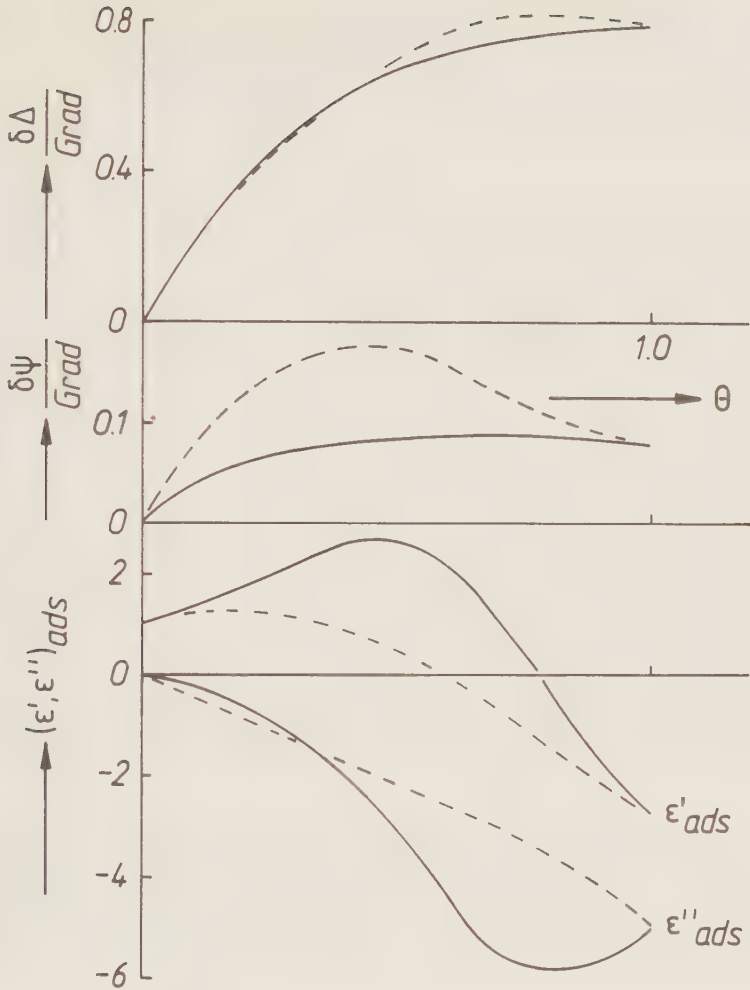


Abb. 39 Vergleich des Lorentz-Lorenz-Modells mit dem EMA-Modell bei der Beschreibung der Belegungsabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ($\epsilon_{ads} = -2.8 - 5.0i$) und der ellipsometrischen Winkel.

— Lorentz-Lorenz-Modell, --- EMA-Modell.

nach dem Lorentz-Lorenz-Modell berechneten Kurven, entnommen aus Abbildung 33, mit eingetragen (durchgezogene Kurven). Man erkennt deutlich die zum Teil gravierenden Abweichungen, das EMA-Modell ist also zur Beschreibung der Belegungsabhängigkeit der relativ starken Silber-Sauerstoff-Chemisorptionsbindung nicht geeignet.

5.2.4. Vergleich mit Literaturangaben

Eingehende Studien des Systems Silber/Sauerstoff wurden an definierten Einkristallobertflächen durchgeführt. Rovida et al. /15/ untersuchten die Chemisorption von atomar gebundenem Sauerstoff auf Silbereinkristallen unterschiedlicher Orientierung mit Hilfe von LEED (Low Energy Electron Diffraction). Im Druckbereich von 10^{-1} bis 10^1 Pa beobachteten sie die Ausbildung einer (2x1)-Überstruktur von Sauerstoff auf Ag(110)-Einkristallen. Die Maximalbelegung ist $\Theta_L = 0.5$ (0.5 O-Atome/1 Ag-Atom).

Das Auftreten von Überstrukturen mit definierter Belegung erlaubte eine Kalibrierung der ellipsometrischen Meßdaten, insbesondere konnte der Zusammenhang zwischen $\delta\Delta$ und Θ studiert werden. Für kleine Belegungsgrade wurde die lineare Beziehung $1/21/ \Theta_L = (0.92 \pm 0.05) \delta\Delta$ ($\lambda = 632.8$ nm) beobachtet. Für unsere Filme berechneten wir im Mittel $\Theta = (0.31 \pm 0.06) \delta\Delta$ ($\lambda = 632.8$ nm) bzw. $\Theta = (0.93 \pm 0.16) \delta\Delta$ ($\lambda = 1152$ nm). Ein Vergleich beider Steigungen ist nicht ohne weiteres möglich /122-124/, da bei unseren Messungen der Bedeckungsgrad für $5.0 \cdot 10^{-14}$ Moleküle/cm² gleich 1 gesetzt wurde.

Auf Ag(111)-Einkristallen wird nur sehr wenig Sauerstoff adsorbiert /18/. Für ungestörte Oberflächen ist $\delta\Delta = 0.04^0$, für durch Ar⁺-Ionen-Beschuß aufgeraute Oberflächen ist $\delta\Delta = 0.08^0$ ($\Theta_L = 0.06$). Für den Vergleich mit unseren polykristallinen Filmen ziehen wir deshalb besser die an Ag(110)-Einkristallen gewonnenen Ergebnisse heran.

Weitere Studien zur Chemisorption von Sauerstoff auf Silber sind von O'Handley und Burge /125/ durchgeführt worden. Ihre Silberfilme, die auf optisch plane Quarzträger aufgedampft wurden, zeigten eine (111)- und (211)-Faserstruktur. Im Druckbereich von 10^{-2} bis 10^2 Pa fanden sie Änderungen der ellipsometrischen Winkel von $\delta\Delta = 1.0^0$ und $\delta\psi = 0.1^0$ ($\lambda = 546.1$ nm). Sie deuteten diese Ergebnisse mit Hilfe der bereits angesprochenen Übergangsschicht. Deren dielektrische

Eigenschaften wurden als frequenzabhängig angenommen. Eine schwache Absorption bei 2.4 eV wurde auf einen elektronischen Übergang zwischen Fermi-Niveau und einem induzierten Oberflächenzustand zurückgeführt. Die Oberflächenschicht hatte eine Dicke von $d = 0.31$ nm. Der chemisorbierte Sauerstoff wurde als nicht-absorbierend betrachtet.

Frequenzabhängige dielektrische Funktionen (mit negativer Polarisierung) wurden auch von Kötz et al. /87/ erwähnt. Die Autoren erhielten für das System O/Ag(110) Übergangsschichten der Dicke 0.4 nm. Hohe Absorptionswerte für die induzierte Übergangsschicht fand W. H. Weber /126/ bei Studien am gleichen System.

"non-local"-Effekte (vgl. Abschnitt 4.5.) werden ebenfalls bei der Interpretation von spektroskopischen Meßdaten des Systems O/Ag(110) diskutiert /17/. Für Energien kleiner als 4 eV können die Meßkurven mit den Parametern $\epsilon_{\text{ads}} = -1.5 - 4.3i$ und $d_{\text{ads}} = 0.34$ nm simuliert werden. Diese Werte stimmen gut mit unseren Ergebnissen überein. Um die Meßdaten des gesamten Energiebereichs (2.0 bis 5.0 eV) zu erfassen, schlagen die Autoren noch stärker spezifizierte Modelle vor. Für die beiden ersten Atomlagen der Ag(110)-Fläche nehmen sie eine reduzierte Elektronendichte ($n_s = 0.7 n_{\text{bulk}}$) an /127/. Während des Adsorptionsprozesses wird diese Oberflächenschicht in die Adsorptionsschicht mit der dielektrischen Funktion $\epsilon_{\text{ads}} = 0.4 - 4.1i$ und der Dicke $d_{\text{ads}} = 0.43$ nm überführt. Damit sind die optischen Eigenschaften des adsorbierten Sauerstoffs denen von kompaktem Silberoxid ($\epsilon(\text{Ag}_2\text{O}) = 4.6 - 1.2i$) /128/) ähnlich. In beiden Fällen werden positive Polarisierungsterme beobachtet. Ein "zweidimensionales" Silberoxid auf einer Ag(111)-Fläche wird von Rovida et al. /15/ diskutiert.

Neueste Arbeiten der Berliner Forschungsgruppe /129/ berichten, daß bei einer Drehung des Ag(110)-Einkristalls um die Oberflächennormale eine azimutale Abhängigkeit von $\delta\Delta$ und $\delta\psi$ beobachtet wird, die durch Annahme einer anisotropen Adsorptionsschicht gedeutet werden kann. Die Absorption in $[1\bar{1}0]$ -Richtung ist dabei höher als in $[001]$ -Richtung.

Unsere Adsorptionsmessungen zeigen prinzipiell den gleichen Kurvenverlauf für die Belegungsabhängigkeit von $\delta\Delta$ und $\delta\psi$ bei 77 K und 295 K. Die optischen Konstanten der Adsorptionsschichten unterscheiden sich kaum. Daß dennoch ein unterschiedliches Adsorptionsverhalten bei diesen Temperaturen zu erwarten ist, zeigen Kinetikstudien, die mit Hilfe von Austrittspotential- /22/ und Widerstandsmessungen durchgeführt wurden. Für definierte Gaszugaben wird

der Gleichgewichtszustand bei 295 K schneller erreicht als bei 77 K. Bei 295 K adsorbierter Sauerstoff desorbiert nach Abpumpen der Gasphase kaum, bei 77 K adsorbierter Sauerstoff desorbiert stärker, insbesondere wenn die Probe auf Raumtemperatur aufgeheizt wird.

Backx et al. /13/ studierten das Adsorptionsverhalten von Sauerstoff auf Ag(110)-Einkristallen mit Hilfe von EELS-(Electron Energy Loss Spectroscopy)- und TDS-(Temperature Programmed Desorption)-Messungen. Sie fanden bei 113 K zwei Verlustpeaks bei 30 und 78 meV, die bei 173 K verschwinden. Ein Austausch zwischen $^{16}\text{O}_2$ und $^{18}\text{O}_2$ wurde nicht beobachtet. Der Verlustpeak bei 78 meV ist als Folge einer Absorption der (0-0)-Schwingung zu sehen, während die (Metall- O_2)-Schwingung bei 30 meV zu erwarten ist. Sauerstoff ist damit bei 113 K molekular gebunden. Die niedrige Frequenz der (0-0)-Schwingung dürfte auf einen Charge-Transfer-Übergang vom Metall in das antibindende π^* -Orbital des Sauerstoffs und auf eine Rückbindung vom bindenden π -Orbital zum Metall zurückzuführen sein. Die Molekülachse ist parallel zur Metalloberfläche orientiert. Der Elektronenfluß vom Metall zum Sauerstoff bedingt eine effektive Ladung von -1.7 für molekular gebundenen Sauerstoff. Am System Platin/Sauerstoff wurde bei 120 K ein Ladungstransfer von 1.3 Elektronen gefunden /130/. Wegen der geringen Bindungsstärke zwischen Silber und dem Sauerstoffmolekül beginnt molekular gebundener Sauerstoff bei 173 K zu desorbieren.

Bei 293 K adsorbierter Sauerstoff desorbiert bei 583 K /13/. Im EELS-Spektrum findet man einen Verlustpeak bei 39 meV; bei Zugabe von Kohlenmonoxid verschwindet der Peak vollständig. Der Verlustpeak wird auf Schwingungsanregungen von atomar gebundenem Sauerstoff zurückgeführt. Mit Hilfe von Dipol-Näherungsverfahren berechneten Sachtler et al. /131/ ein Dipolmoment von $\mu = 1.05 \cdot 10^{-2} \text{ ea}_0$ (a_0 = Bohrscher Radius, cgs-Einheit), was einer Ladungsverschiebung zum Sauerstoff von 0.1 Elektronen entspricht.

Madix et al. /132-134/ beobachteten bei Temperaturen über 200 K ebenfalls dissoziativ adsorbierten Sauerstoff. Die Sauerstoffatome rekombinieren und desorbieren bei 590 K mit einer Aktivierungsenergie von 146 kJ/mol /15/. Bei Temperaturen unterhalb von 150 K wurde ein weiterer Adsorptionszustand gefunden, es liegt dann sowohl atomar wie molekular gebundener Sauerstoff vor. Der molekulare Sauerstoff desorbiert bei 190 K. Bei niedrigem Druck soll die atomare Form begünstigt sein. Unterhalb von 130 K wurde ein Mengenverhältnis

der adsorbierten Spezies von $\theta_{\text{ads}}/\theta_{2\text{ads}} \approx 1$ gefunden.

Atomar gebundener Sauerstoff konnte auch von diesen Autoren anhand von EELS-Spektren /21/ nachgewiesen werden. Der Anteil des dissoziativ adsorbierten Sauerstoffs beträgt bei 100 K allerdings nur wenige Prozent. UPS-Studien am System Sauerstoff/Ag(110) ergaben deutliche Banden bei -0.8, -4.0 und -6.6 eV unterhalb der Fermienergie /14/. Der Emissionspeak bei -6.6 eV wird molekular adsorbiertem Sauerstoff zugeordnet. Durch Vergleich mit UPS-Spektren von gasförmigem Sauerstoff schlossen die Autoren auf stark gebundenen, aber molekularen Sauerstoff. Die Energiezustände von schwach gebundenem und molekularem Sauerstoff auf rauen Silberfilmen /135/, auf Ag(110)-Einkristallen /136/ und auf Al(111)-Einkristallen /137/ liegen bei wesentlich stärker negativen Energien. Auf der Basis einer di- σ -gebundenen molekularen Sauerstoffspezies /138/ werden die Banden bei -0.8 und -3.0 eV (Bandenschulter) π_g -Energiezuständen, die Bande bei -4.0 eV dem nahezu entarteten π_u -Zustand und die breite Bande bei -6.6 eV dem σ_g -Zustand zugeordnet. Zu ähnlichen Aussagen kommen Eickmans et al. /139/. Sie finden Banden bei -2.2 und -3.3 eV und ordnen diese adsorbierten O_2^{2-} - bzw. O_2^- -Spezies zu. Ramanspektren /140/ von Sauerstoff auf kalt niedergeschlagenen Silberfilmen bestätigen die Existenz der beiden Molekülarten ($\nu(\text{O}_2^{2-}) = 697 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{O}_2^-) = 1053 \text{ cm}^{-1}$).

Benndorf et al. /141/ führten UPS-Messungen an Ag(111)-Einkristallen bei Raumtemperatur durch. Der atomare Zustand des gebundenen Sauerstoffs wird durch Banden bei -8.8 (2p-Orbital) und -3.4 eV (2p*-Orbital) belegt.

Aus diesem kurzen Überblick dürfen wir schließen, daß Sauerstoff

- a) bei 295 K dissoziativ (atomar) mit einer geringen negativen Ladungsdichte am Sauerstoff
- b) unterhalb von 120 K Überwiegend assoziativ (molekular) als O_2^{2-} /142/ oder O_2^-

an Silberoberflächen adsorbiert ist. Bei hohen Partialdrucken ($p > 5 \cdot 10^1 \text{ Pa}$) wird molekular adsorbierter Sauerstoff auch bei 300 K gefunden /143,144/. Eine weitere Spezies kann dann im Metallgitter gelöst sein /145/.

Abbildung 40 zeigt ein in der Literatur oft verwendetes Modell zur Beschreibung des Adsorptionszustandes von Sauerstoff auf Ag(110)-Einkristallen bei 170 K. Das Sauerstoffmolekül wird zunächst "on top" mit kleiner Bindungsenergie an der Metalloberfläche gebunden. Durch Oberflächendiffusion /122/ gelangen die Sauerstoffmoleküle an geeignete Adsorptionsplätze entlang den Gräben der Ag(110)-Fläche. Die Molekülachse ist parallel zur Oberfläche orientiert. Damit wird eine maximale Überlappung der O_2 -Orbitale mit den Ag-Orbitalen möglich. Die Pfeile in Abbildung 40 deuten die Dissoziation der Moleküle an. Die Brückenposition der gebundenen Sauerstoffatome ist gestrichelt in Abbildung 40 und noch einmal verdeutlicht in Abbildung 41 gezeigt. Heiland et al. /146/ konnten mit Heliumionen-Streuexperimenten diesen Adsorptionszustand belegen. Das Sauerstoffatom soll bis 470 K unbeweglich auf der Einkristalloberfläche gebunden sein /147/.

Der oben geschilderte Prozeß kann als Adsorption über einen "precursor"-Zustand betrachtet werden. Ähnliche Mechanismen werden auch für die Chemisorption von Sauerstoff auf Cu(111)-Einkristallen diskutiert /148/. Für die Dissoziation der Moleküle werden in jedem Fall freie benachbarte Oberflächenplätze benötigt.

5.3. Die Wechselwirkung der Silberfilme mit Ethylen

5.3.1. Die Ethylenadsorption bei 295 K

Bei Raumtemperatur wird nur ein Bruchteil der zugegebenen Ethylenmenge am Silber adsorbiert. Die maximalen Änderungen der ellipsometrischen Winkel $\delta\Delta$ und $\delta\psi$ betragen 0.04° bzw. 0.01° . Die geringe Neigung von Ethylen, bei 295 K an Silberoberflächen zu adsorbieren, wurde durch Austrittspotentialmessungen bestätigt /22/. Eine Widerstandserhöhung wurde nicht beobachtet. Nach wenigen Gaszugaben hat sich ein Gleichgewichtsdruck von $p \approx 5 \cdot 10^{-2}$ Pa eingestellt.

An Filmen mit großer Oberflächenrauigkeit wird Ethylen bei 295 K stärker adsorbiert. Allerdings werden dann zum Teil negative Werte für $\delta\Delta$ über den gesamten Meßbereich gefunden.

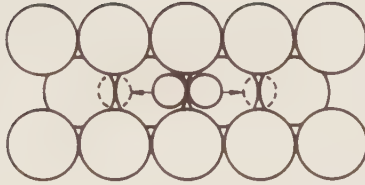


Abb. 40 Molekular und atomar adsorbierter Sauerstoff an Silberoberflächen.

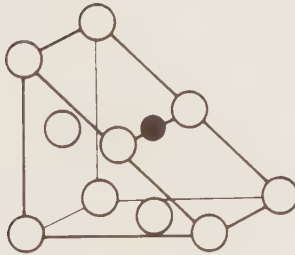


Abb. 41 Brückenposition des atomar adsorbierten Sauerstoffs.

5.3.2. Die Ethylenadsorption bei 77 K

In Abbildung 42 sind für ein typisches Beispiel die Änderungen der ellipso-metrischen Winkel $\delta\Delta$ und $\delta\psi$ gegen die Anzahl der zugegebenen Ethylenmoleküle aufgetragen. Auf die Angabe von Absolutbelegungen mußte verzichtet werden, da wegen zu kleiner Widerstandsänderungen eine Eichung des Belegungsgrades nicht vorgenommen werden konnte. Aufgrund von XPS-Studien an Ag(111)-Einkristall-oberflächen /149/ vermutet man allerdings eine Gasbelegung von etwa $5 \cdot 10^{14}$ Molekülen/cm² im Sättigungsbereich. Damit würde ein Molekül Ethylen drei Silber-atome zur Bindung benötigen.

Die beiden Winkeländerungen $\delta\Delta$ und $\delta\psi$ erreichen bei fortschreitender Gasbelegung einen Sättigungswert. Auffällig erscheint das asynchrone Verhalten der beiden Meßkurven. Bei den ersten Gaszugaben werden negative Werte für $\delta\Delta$ gemessen. Gleichzeitig erkennen wir ein schnelles Ansteigen der $\delta\psi$ -Werte. Diesen atypischen Verlauf der beiden Meßkurven führen wir auf Oberflächen-rauigkeiten des Silberfilms zurück (vgl. Abschnitt 5.3.3.). Ähnliche Effekte wurden im Verlauf der Kohlenmonoxidadsorption an ultradünnen Nickelfilmen /30/ beobachtet. Bei höheren Belegungen der Silberfilme mit Ethylen werden positive Werte für $\delta\Delta$ gefunden; $\delta\psi$ ist dann nahezu konstant. Die Maximalwerte sind $\delta\Delta = 0.23^\circ$ bzw. $\delta\psi = 0.11^\circ$. $\delta\Delta_{\max}$ ist damit wesentlich kleiner als die Änderung des Phasenwinkels bei einer Belegung des Films mit Sauerstoff.

Die maximale Widerstandsänderung beträgt nur 0.5 %, auf eine genauere Spezi-fizierung der Belegungsabhängigkeit wurde deshalb verzichtet.

5.3.3. Deutung der Meßkurve

Elektronenmikroskopische Oberflächenabdrucke der Silberfilme (vgl. Abbildung 23) zeigen, daß wir Rauigkeiten bei der Beschreibung des Adsorptionsverhaltens berücksichtigen müssen. In vielen Fällen sind die Anteile der Metall- bzw. Vakuumkomponente in einer rauen Oberflächenschicht etwa 50 %. Wegen der günstigen Bindungsverhältnisse in Rillen, Gräben und Senken sollte Ethylen bevorzugt – auch wegen seiner Neigung zur Dreibindigkeit zum Silber – an solchen Plätzen adsorbiert werden.

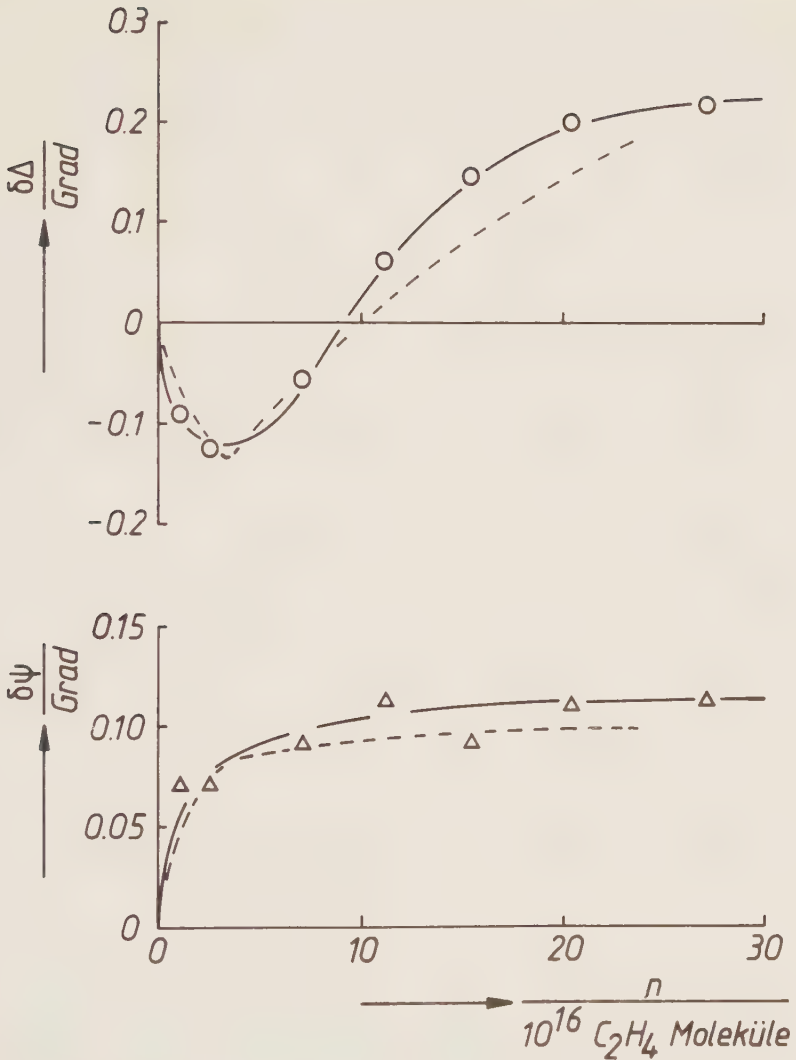


Abb. 42 Änderung der ellipsometrischen Winkel bei der Belegung des Silberfilms Ag-8 mit Ethylen bei 77 K ($\lambda = 1152 \text{ nm}$).

--- $\epsilon_{\text{ads}} = 1.9 - 0.2i$, $d_{\text{ads}} = 0.36 \text{ nm}$, $d_R = 1.0 \text{ nm}$.

Zur Deutung des negativen Anfangsbereichs der $\delta\Delta$ -Werte verwenden wir ein Dreischichtenmodell. Es enthält die raue Metalloberfläche, die in ihren dielektrischen Eigenschaften noch durch die adsorbierten Gasmoleküle modifiziert werden kann. Da die Füllfaktoren in der Größenordnung von etwa 50 % liegen können, bietet sich zur Beschreibung ein entsprechend erweitertes EMA-Modell an /75/:

$$0 = (1-f_v-f_g) \frac{\epsilon_m - \epsilon}{\epsilon_m + 2\epsilon} + f_v \frac{1-\epsilon}{1+2\epsilon} + f_g \frac{\epsilon_g - \epsilon}{\epsilon_g + 2\epsilon} \quad (89)$$

f_v und f_g sind die Volumenanteile der "voids" bzw. des adsorbierten Gases, ϵ_m und ϵ_g die Dielektrizitätskonstanten für Silber ($\epsilon_m = -74 - 2.3i$) und Ethylen ($\epsilon_g = 1.9 - 0.2i$). ϵ ist die dielektrische Funktion der rauen Schicht mit der Dicke d_R . Gleichung (89) wird mit Hilfe eines Computerprogramms gelöst. Nur eine Lösung dieser Gleichung dritten Grades ist physikalisch sinnvoll.

In Abbildung 43 sind die nach diesem Modell berechneten $\delta\Delta$ - und $\delta\psi$ -Werte als Funktion von $F = f_v + f_g$ aufgetragen. Die Winkeländerungen wurden unter der Annahme berechnet, daß vor der Adsorption alle "voids" leer ($F = f_v$), nach der Adsorption vollständig ($F = f_g$) belegt sind. Wir erkennen im Bereich $0.5 < F < 0.7$ negative $\delta\Delta$ - und parallel dazu positive $\delta\psi$ -Werte, wie wir sie auch im Experiment bei kleinen Belegungen beobachtet haben. Analoge Berechnungen mit Hilfe des MG-I-Modells führen nur in einer Resonanzstelle außerhalb des Gültigkeitsbereichs ($F < 0.5$) zu negativen $\delta\Delta$ -Werten (Abbildung 44).

In Abbildung 45 haben wir für $F = 0.56$ $\delta\Delta$ und $\delta\psi$ gegen f_g als Maß für die Ethylenbelegung aufgetragen. Die Monoschicht wird im Experiment bereits bei $f_g < F$ erreicht. Die berechneten Werte beschreiben gut den experimentellen Kurvenverlauf in Abbildung 42 bei den ersten Gaszugaben.

Der weitere Kurvenverlauf läßt sich ebenfalls beschreiben, wenn man zusätzlich zur rauen Oberfläche eine weitere Adsorptionsschicht der Dicke d_{ads} und der Dielektrizitätskonstanten ϵ_{ads} berücksichtigt (Vierschichtenmodell). Es erscheint sinnvoll, für d_{ads} den Van der Waals-Durchmesser des gasförmigen Ethylens ($d = 0.36 \text{ nm} / 46/$) und für ϵ_{ads} die für glatte Silberfilme erhaltenen Werte ($\epsilon_{ads} = 1.9 - 0.2i / 150/$) einzusetzen. Aus Literaturdaten /46/ erhält man für freies Ethylen $\epsilon_{gas} = 1.94$. Die Dielektrizitätskonstanten unterscheiden sich damit praktisch nur im komplexen Anteil. Dieser berücksichtigt im Fall des

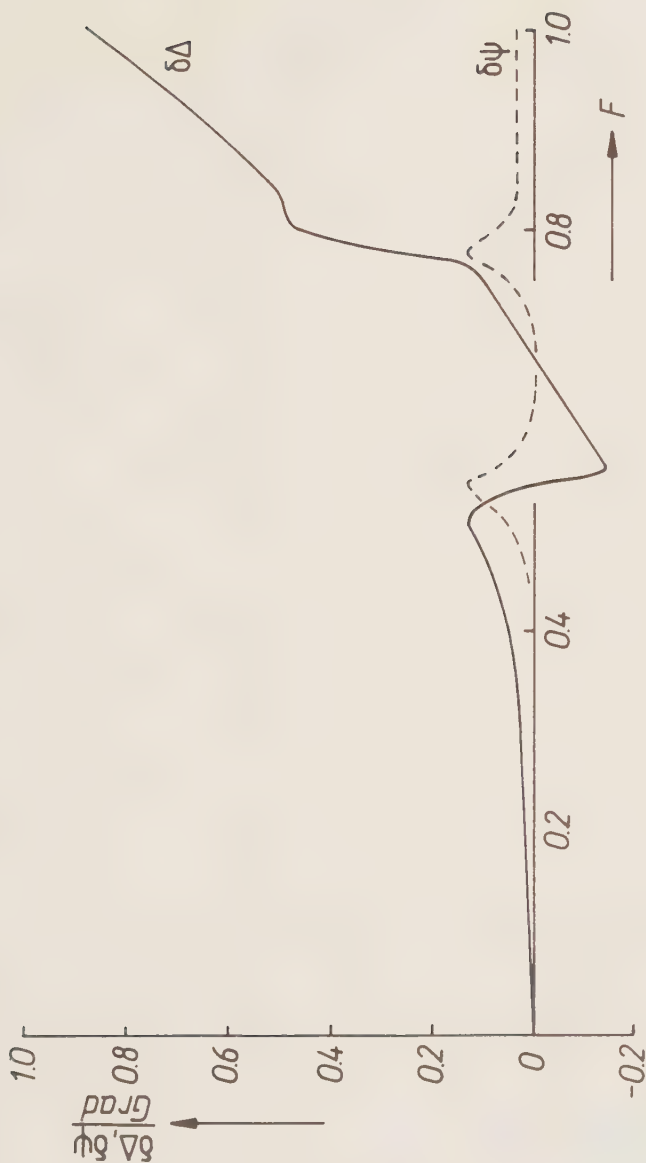


Abb. 43 Änderung der ellipsometrischen Winkel, wenn alle "voids" mit Ethylen belegt werden (nach dem EMA-Modell).

$\epsilon_{\text{ads}} = 1.9 - 0.2i$, $d_R = 1.0 \text{ nm}$, $\lambda = 1152 \text{ nm}$.

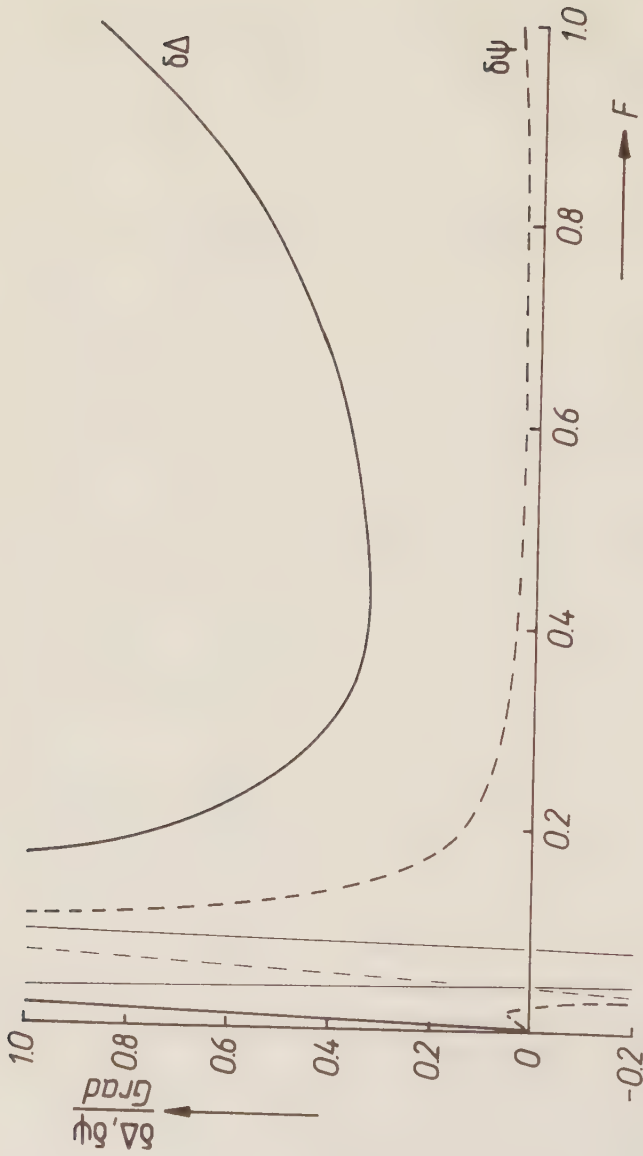


Abb. 44 Änderung der ellipsometrischen Winkel, wenn alle "voids" mit Ethylen belegt werden (nach dem MG-I-Modell).

$\epsilon_{\text{ads}} = 1.9 - 0.2i$, $d_R = 1.0 \text{ nm}$, $\lambda = 1152 \text{ nm}$.

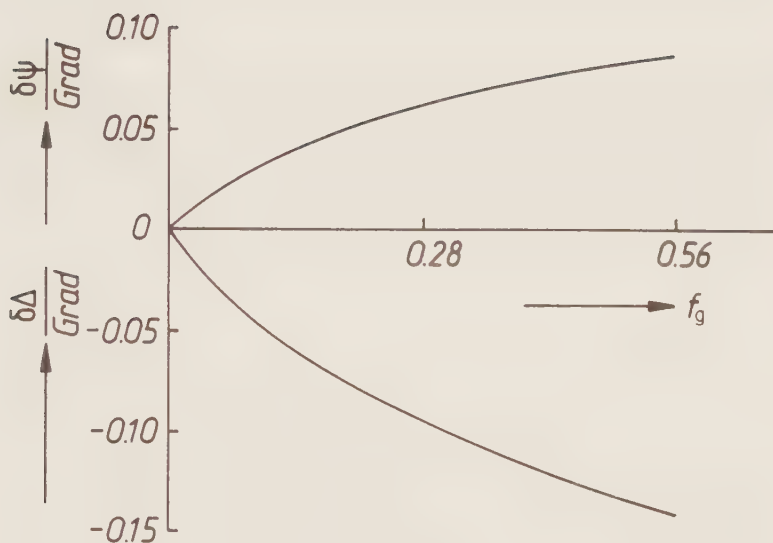


Abb. 45 Änderung der ellipsometrischen Winkel bei der schrittweisen Belegung der "voids" mit Ethylen (nach dem EMA-Modell).
 $\epsilon_{\text{ads}} = 1.9 - 0.2i$, $d_R = 1.0 \text{ nm}$, $\lambda = 1152 \text{ nm}$, $F = 0.56$.

gebundenen Ethylens die positiven Werte von $\delta\psi$. Die Abflachung der $\delta\Delta$ -Meßkurve bei höherer Belegung wird mit der depolarisierenden Wirkung von Nachbardiolen (Nachbarmolekülen) auf das adsorbierte Molekül erklärt /151/.

Die Bindung zwischen Silber und Ethylen ist wegen der gleichen Größenordnung der Dielektrizitätskonstanten von gebundenem und gasförmigem Ethylen offensichtlich sehr schwach (Physisorption). Man erkennt dies auch daran, daß beim Aufwärmen der Probe auf Raumtemperatur das Ethylen nahezu vollständig desorbiert (im Gegensatz zum Sauerstoff).

Negative $\delta\Delta$ -Werte beobachtet auch C.M.A.M. Mesters /152/ während der Kondensation von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ auf Kupfer-Einkristallen. Nickelatome sollen dabei bei kleinen $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Zugaben unter die Oberfläche der ersten Kupfer-Atomlagen diffundieren. Erst bei höheren Drucken wird Nickel an der Oberfläche adsorbiert. Auf rechnerischem Wege ermittelte $\delta\Delta$ -Werte stimmen mit den Meßdaten nur überein, wenn in der Adsorptionsschicht zusätzlich "voids" vorhanden sind.

5.3.4. Vergleich mit Literaturangaben

Ellipsometrische Untersuchungen zur Ethylenadsorption an Silberfilmen sind nicht bekannt. Steiger et al. /6/ machen zwar einige summarische Angaben, gehen aber bei der Diskussion über ihre ellipsometrischen Meßergebnisse auf die Ethylenadsorption an Silbereinkristallen nicht ein. Für Ethylen, das an $\text{Ag}(110)$ -Einkristalloberflächen adsorbiert ist, finden sie eine Polarisierbarkeit von $\alpha = 3.59 \text{ \AA}^3$ parallel zur Molekülachse.

Zum Vergleich können wir aber Ergebnisse der CO-Adsorption an Silberfilmen heranziehen /30,74/. Die Adsorptionswärmen beider Systeme sind von ähnlicher Größe, man erhält für CO $q_{\text{ads}} = 27 \text{ kJ/mol}$ und für C_2H_4 $q_{\text{ads}} = 36 \text{ kJ/mol}$ /117/. Die Widerstandsänderungen betragen $\Delta\rho_{\text{max}}^{\text{exp}}/\Delta\rho_{\text{max}}^{\text{th}} = 0.06$ bzw. $\Delta\rho_{\text{max}}^{\text{exp}}/\Delta\rho_{\text{max}}^{\text{th}} = 0.04$. Auch die optischen Eigenschaften der adsorbierten Gase sollten sich somit nur wenig unterscheiden. Die Dielektrizitätskonstante für CO auf Silber wurde zu $\epsilon_{\text{ads}} = 2.2 - 0.7i$ bestimmt /74/, im Vergleich zu $\epsilon_{\text{gas}} = 2.1$. Für C_2H_4 finden wir $\epsilon_{\text{ads}} = 1.9 - 0.2i$ bzw. $\epsilon_{\text{gas}} = 1.94$. Die wenn auch geringe Absorption in beiden Systemen deutet auf optische Übergänge vom Fermi-niveau in π^* -Energiezustände hin (vgl. Abschnitt 5.3.5.).

Backx et al. /153/ studierten die Ethylenadsorption an Ag(110)-Einkristalloberflächen bei 110 K mit Hilfe von EELS. Sie fanden sowohl für freies Ethylen als auch für die adsorbierte Phase einen Verlustpeak bei 120 meV. Daraus folgerten sie, daß bei der Adsorption keine nennenswerte Umhybridisierung erfolgt. Ethylen desorbierte bei 170 K ohne Zersetzung oder Fragmentierung ($\Delta H_{\text{des}} = 40 \text{ kJ/mol}$). Dagegen wechselwirkt Ethylen über di- σ -Bindungen mit Pt(111)- /154/ und Pd(111)-Oberflächen /155/, wobei eine Umhybridisierung nach sp^3 erfolgt. Nach dem Aufwärmen der Probe kann man u. a. Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen nachweisen.

Aufgrund von Symmetriebetrachtungen nehmen Backx et al. /153/ an, daß Ethylen mit der Molekülachse parallel zur Ag(110)-Oberfläche adsorbiert wird. Felter et al. /149/ schließen aufgrund von UPS/XPS-Studien auf ein ungestörtes und planar angeordnetes Ethylenmolekül auf einer Ag(111)-Einkristalloberfläche, das unterhalb von 200 K desorbiert. Die Maximalbelegung schätzen die Autoren, wie bereits erwähnt, auf annähernd $5 \cdot 10^{14} \text{ Moleküle/cm}^2$ bei 80 K.

Die Ethylenadsorption auf kalt niedergeschlagenen Silberfilmen betrachtet I. Pockrand /156/ mit Hilfe von Ramanmessungen. Dabei werden nur geringfügig veränderte Frequenzen der Ramansignale im Vergleich zum freien Gas beobachtet. Die Bindung der Ethylenmoleküle soll nach Meinung des Autors an positiv geladenen Adsorptionsplätzen (Silberadatomen) erfolgen.

Bei Raumtemperatur wird keine Adsorption von Ethylen an Silber beobachtet. Rovida et al. /157/ finden weder im LEED-Bild noch im Augerspektrum signifikante Änderungen, wenn Ag(110)-Einkristalloberflächen mit Ethylen bei Drucken bis zu 10^{-4} Pa begast werden. Die bei höheren Drucken gefundene Oberflächenphase wird auf eine Koadsorption von Sauerstoff zurückgeführt. Wachs und Kelemen /158/ vermuten aufgrund von UPS- und Desorptionsmessungen weniger als 0.01 Monolagen Ethylen auf Silber oberhalb von 300 K.

5.3.5. Zusammenfassende Deutung der dielektrischen Eigenschaften von Sauerstoff und Ethylen

Für Ethylen auf Silber finden wir $\epsilon_{\text{ads}} = 1.9 - 0.2i$. Dieser Wert erscheint vernünftig im Vergleich zur Dielektrizitätskonstanten von gasförmigem Ethylen: $\epsilon_{\text{gas}} = 1.94$. Für Sauerstoff erhalten wir in der Gasphase $\epsilon_{\text{gas}} = 1.6$,

während wir für Sauerstoff im chemisorbierten Zustand bei 77 K $\epsilon_{\text{ads}} = -2.0 - 4.0i$ ableiten. Die maximalen Widerstandsänderungen betragen für das System Ethylen/Silber 0.5 %, für Sauerstoff/Silber durchschnittlich 10 %.

Die experimentellen Beobachtungen können gedeutet werden, wenn wir den Ladungstransfer vom Metall zum adsorbierten Molekül und umgekehrt betrachten. Mögliche Energiezustände für Sauerstoff und Ethylen auf Silber sind in Abbildung 46 dargestellt. Ethylen und Sauerstoff werden als flach auf der Silberoberfläche gebundene Moleküle angenommen. Im Fall des molekular adsorbierten Sauerstoffs erfolgt die Bindung zum Metall durch Elektronendonaton aus besetzten $1\pi_u$ - und/oder $3\sigma_g$ -Zuständen; ein erheblicher Rückbindungsanteil von Metallelektronen im Leitungsband führt zu einer starken Kopplung zwischen Sauerstoff und Silber /142/. Es werden deshalb O_2^- -/ O_2^{2-} -Spezies für molekular adsorbierten Sauerstoff diskutiert /139,142/. Der Ladungstransfer vom Silber zum Sauerstoff äußert sich in einer positiven Austrittspotentialänderung ($\Delta\phi = 0.5 \text{ V} /22/$) während der Adsorption.

Ethylen wird aufgrund von Wechselwirkungen seiner gefüllten π -Orbitale mit unbesetzten Metallelektronenzuständen am Silber gebunden. Die Rückbindung in unbesetzte Zustände des Ethylens bewirkt wegen der energetisch hochliegenden π^* -Orbitale keinen zusätzlichen Energiegewinn /159/. Negative Austrittspotentialänderungen ($\Delta\phi = -0.4 \text{ V} /22/$) sind konsistent mit dieser Deutung.

Für adsorbierten Sauerstoff wird knapp unterhalb der Fermigrenze ein Molekülzustand vermutet, der aufgrund eines schnellen Elektronenaustausches zwischen Silber und Sauerstoff verbreitert erscheint (vgl. Abbildung 46). Resonanzverbreiterte und teilweise besetzte $2\pi^*$ -Zustände von Kohlenmonoxid auf Cu(100)- und Cu(111)-Einkristallen werden von Conville et al. /160/ bzw. von Lindgren et al. /161/ diskutiert. UPS-Banden nahe der Fermikante werden allerdings auch auf Absorptions-/Emissionsvorgänge zwischen Oberflächenzuständen und dem Fermienergieniveau zurückgeführt /162/. Die Annahme von resonanzverbreiterten Elektronenzuständen an der Fermigrenze /74/ stellt deshalb nur eine Möglichkeit dar, die Meßergebnisse erfolgreich zu deuten.

Die Verbreiterung des Energiezustandes begünstigt eine der s-d-Streuung von Leitungselektronen in Übergangsmetallen analoge s- π -Streuung der Leitungselektronen im Silber. Eine Folge davon ist wohl die beobachtete Widerstandserhöhung von 10 %.

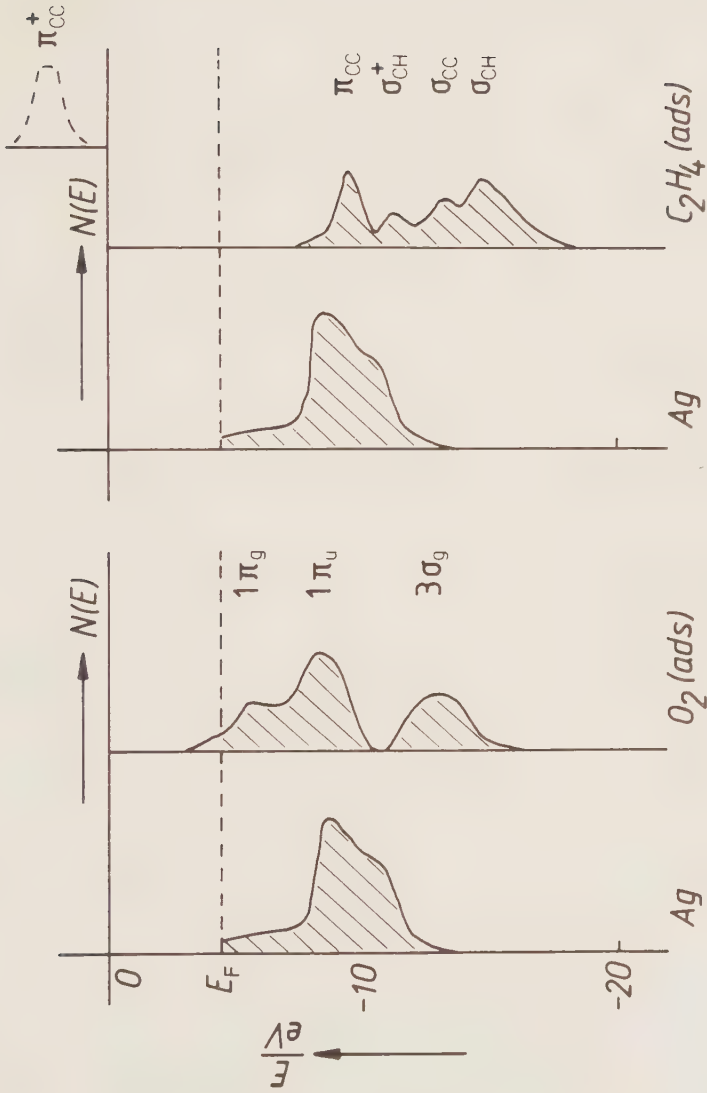


Abb. 46 Energiezustände des Silbers sowie von adsorbiertem Sauerstoff und adsorbiertem Ethylen.

In ähnlicher Weise läßt sich die Dielektrizitätskonstante von Sauerstoff auf Silber deuten. Eine Unterscheidung zwischen Leitungselektronen im Metall und $\pi(\sigma)$ -Elektronen des Sauerstoffs ist nicht mehr möglich. Sauerstoff erhält metallischen Charakter, was sich im negativen Realteil der Dielektrizitätskonstanten äußert.

Die unbesetzten Orbitale des Ethylens bleiben während des Adsorptionsvorgangs energetisch nahezu unverändert. Deshalb wird eine Widerstandserhöhung nicht erwartet. Der Realteil der Dielektrizitätskonstanten bleibt positiv und wird nur wenig verändert.

5.4. Die Wechselwirkung von Ethylen mit sauerstoffvorbelegten Silberfilmen

5.4.1. Meßergebnisse bei 77 K

Bei diesen Experimenten wurden die Silberfilme zunächst mit Sauerstoff ($2 \text{ bis } 4 \cdot 10^{14} \text{ Moleküle/cm}^2$) bei 77 K vorbelegt. Nach Abpumpen der Gasphase auf $p \approx 10^{-6} \text{ Pa}$ wurden die Filme zusätzlich mit Ethylen belegt.

Typische Meßkurven sind in Abbildung 47 gezeigt. Bei den Sauerstoffzugaben erhalten wir die bereits besprochenen positiven $\delta\Delta$ - und $\delta\psi$ -Werte; die Widerstandserhöhung beträgt knapp 13 %. Bei der Zugabe von Ethylen ist keine weitere Widerstandsänderung feststellbar. Dagegen wird ein überraschend starker Anstieg von $\delta\Delta$ beobachtet. Wir erhalten $\delta\Delta_{\text{max}} = 0.7^\circ$ und $\delta\psi_{\text{max}} = 0.05^\circ$ (vgl. $\delta\Delta_{\text{max}} = 0.3^\circ$ und $\delta\psi_{\text{max}} = 0.03^\circ$ für reine Filme). Es zeigt sich, daß die Zahl der insgesamt adsorbierten Ethylenmoleküle durch die Vorbelegung der Silberfilme mit Sauerstoff praktisch nicht beeinflusst wird. Sie ist vergleichbar mit der Anzahl adsorbierter Ethylenmoleküle auf reinen Filmen ($5 \cdot 10^{14} \text{ Moleküle/cm}^2$).

Der beobachtete Verstärkungseffekt wird von einer deutlichen Austrittspotentialerniedrigung ($\Delta\Phi = -0.6 \text{ V} / 22^\circ$) nach den Ethylenzugaben begleitet. Wir vermuten deshalb eine Wechselwirkung von Ethylen mit dem adsorbierten Sauerstoff. Die Wechselwirkung äußert sich in einer veränderten Polarisierbarkeit der Ethylenmoleküle. Unter der Annahme einer unveränderten Dicke d_{ads} der Ethylen-schicht erhalten wir eine Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_{\text{ads}} = 4.6 - 1.4i$. Die Belegungsabhängigkeit der berechneten $\delta\Delta$ - und $\delta\psi$ -Werte ist zusätzlich in Abbildung 47 (gestrichelt) aufgetragen. Man erkennt eine gute Übereinstimmung

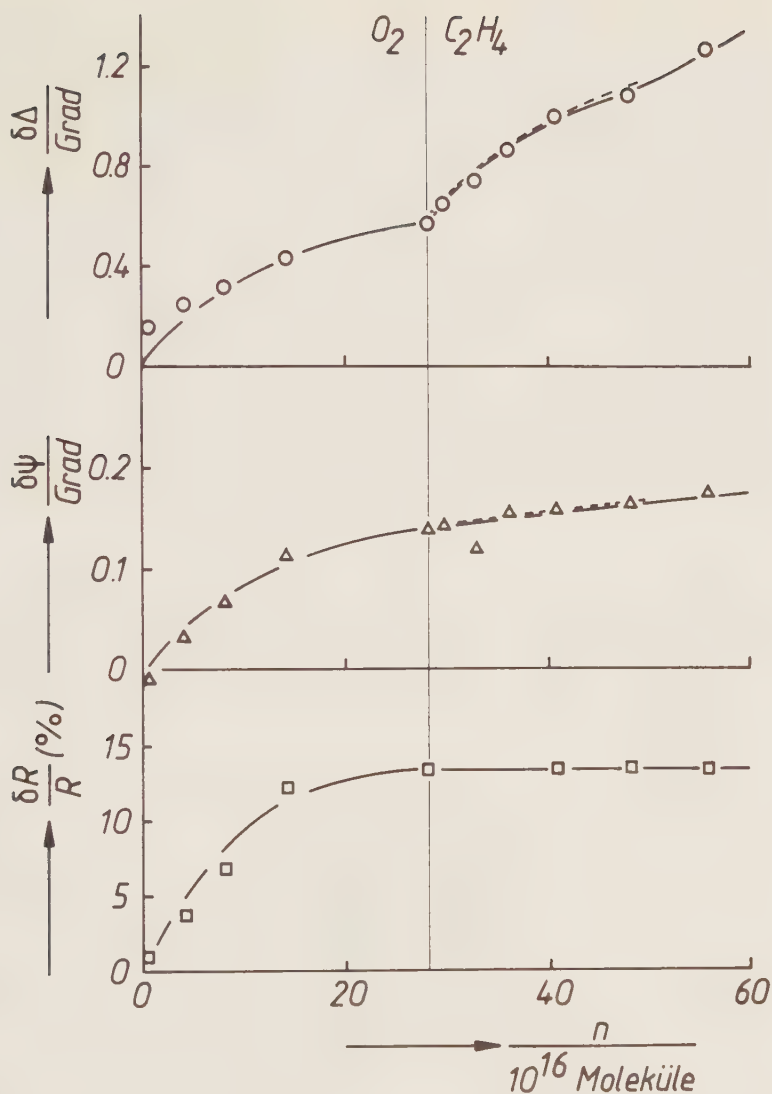


Abb. 47 Änderung der ellipsometrischen Winkel und des Widerstandes bei der Sauerstoffadsorption und Koadsorption von Ethylen am Silberfilm Ag-12 bei 77 K ($\lambda = 1152$ nm).

--- $\epsilon_{\text{ads}} = 4.6 - 1.4i$, $d_{\text{ads}} = 0.36$ nm.

zwischen dem berechneten und dem experimentellen Kurvenverlauf, wenn zwischen Belegung und zugegebener Gasmenge eine lineare Beziehung vorausgesetzt wird. Die erhöhten Polarisations- und Absorptionswerte spiegeln die Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Ethylen wider und sind konsistent mit einer verstärkten Ladungsverschiebung im Ethylenmolekül.

Die verstärkte Adsorption von Ethylen finden auch Backx et al. /131/ nach mehrfach wiederholten Sauerstoffadsorptions-/desorptionszyklen auf Ag(110)-Einkristallen bei 110 K. Aus EELS-Messungen schließen sie auf Ethylenmoleküle, die über π -Elektronen mit positiv geladenen Silberatomen wechselwirken. Für die Ethylenmoleküle schlagen die Autoren einen negativ geladenen ionischen Adsorptionszustand vor. Das EELS-Spektrum ist im wesentlichen identisch mit dem, das ohne Vorbelegung mit Sauerstoff erhalten wird /153/. Die "out of plane"-Schwingung weist allerdings eine 13 mal höhere Intensität auf. Die positive Ladung der Silberatome wird durch den voradsorbierten Sauerstoff induziert.

Ethylen desorbiert vom sauerstoffvorbelegten Silber bei 170 K /153/. Eine Reaktion zwischen Sauerstoff und Ethylen bei 77 K ist deshalb auszuschließen. Barteau et al. /134/ schließen aus Desorptionsmessungen, daß bei tiefen Temperaturen Sauerstoff und Ethylen praktisch ohne gegenseitige Beeinflussung auf dem Silber adsorbiert. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß die in Abbildung 48 gezeigte Anordnung vorliegt.

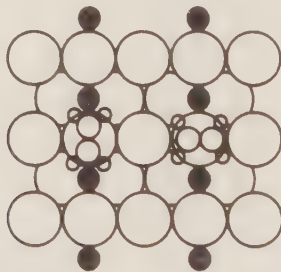


Abb. 48 Atomar adsorbierter Sauerstoff und molekular adsorbiertes Ethylen an Ag(110)-Einkristalloberflächen /153/.

5.4.2. Meßergebnisse bei 295 K

Werden die Silberfilme mit Sauerstoff vorbelegt, so ist im Gegensatz zu den reinen Filmen auch bei Raumtemperatur ein deutlicher Effekt bei der Ethylenzugabe zu beobachten. Typische Meßkurven sind in Abbildung 49 gezeigt. Die Filme sind mit 2 bis $3 \cdot 10^{14}$ O_2 Molekülen/cm² bei Raumtemperatur vorbelegt worden. Wir erkennen eine deutliche Abnahme der Meßgrößen $\delta\Delta$ und $\delta R/R$, wenn Ethylen zugegeben wird; die Kurven streben schließlich einem Sättigungswert zu ($\delta\Delta = 0.57^\circ$ und $\delta R/R = 0.07$). $\delta\psi$ nimmt in geringem Maße zu.

Die Abnahme von $\delta\Delta$ und $\delta R/R$ kann folgende Gründe haben:

- 1) Reaktion zwischen adsorbiertem Sauerstoff und Ethylen, wobei die Reaktionsprodukte in den Gasraum desorbieren.
- 2) Lockerung der Bindung Silber-Sauerstoff und damit Änderung des Polarisationsverhaltens bzw. des Streuquerschnitts des atomar gebundenen Sauerstoffs.

Die leichte Zunahme von $\delta\psi$ spricht für eine zusätzliche Adsorption einer schwach absorbierenden Spezies. Das kann Ethylen sein. Aber auch Reaktionsprodukte können an der Silberoberfläche adsorbiert bleiben.

Ellipsometrische Untersuchungen zur Ethylenoxidation fehlen in der Literatur. Zum Vergleich können wir deshalb lediglich die von Albers et al. /121/ durchgeführten Studien zur CO-Oxidation auf Ag(110)-Einkristallen heranziehen. Die Silberoberfläche wurde dort bis zu einer halben Monolage mit Sauerstoff bei 294 K vorbelegt und die Reaktion mit CO bei Drucken von $p(CO) = 10^{-4}$ Pa ellipsometrisch verfolgt. Nach einer gewissen Zeitspanne wurde nach dem Abpumpen der Gasphase stets $\delta\Delta = 0$ beobachtet. Die vollständige Umsetzung von Sauerstoff mit CO wurde durch LEED-Aufnahmen bestätigt. Kötz et al. /87/ fanden in gleicher Weise eine vollständige Reduktion der (2x1)-Überstruktur von Sauerstoff auf Ag(110)-Einkristalloberflächen, wenn mit CO umgesetzt wird.

Kinetische Studien /121/ ergeben, daß die Abnahme der Sauerstoffbelegung zu Beginn der Reaktion langsam erfolgt, bei fortschreitender Produktumsetzung aber beschleunigt wird. Es zeigt sich, daß im ersten Schritt bei kleinen CO-Zugaben eine nicht-aktivierte Reaktion stattfindet.

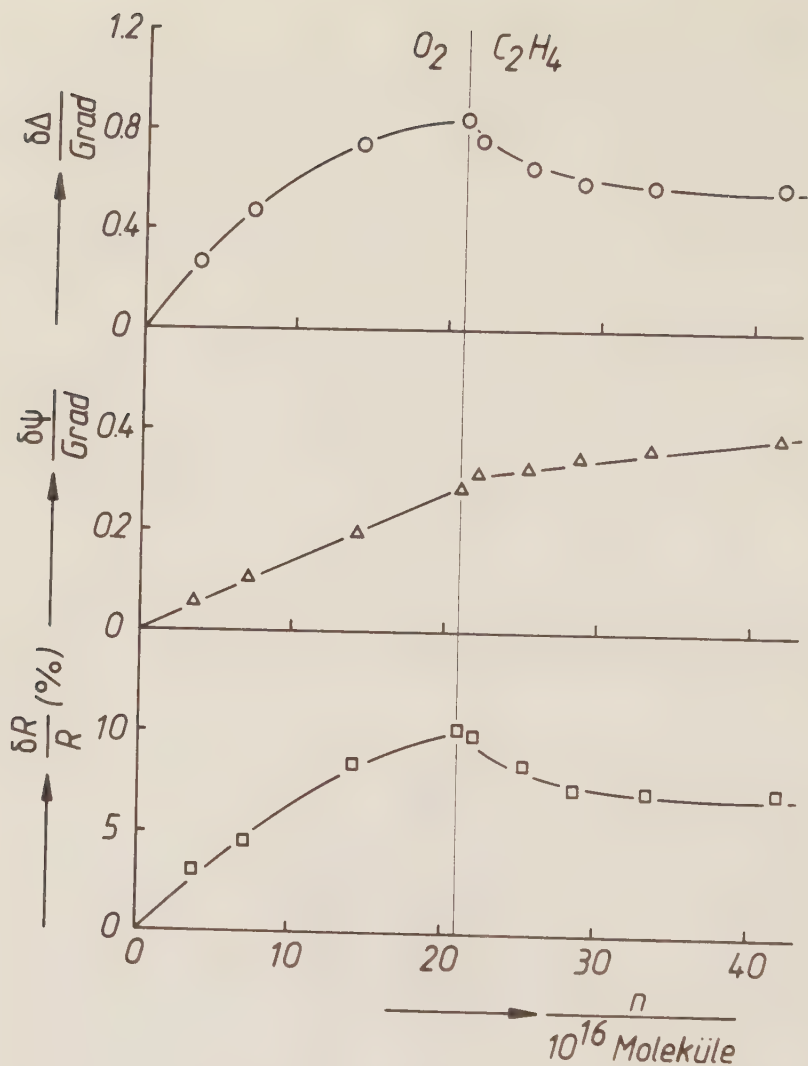
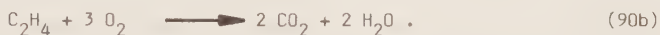
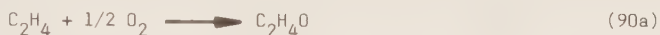


Abb. 49 Änderungen der ellipsometrischen Winkel und des Widerstandes bei der Vorbelegung des Silberfilms Ag-11 mit Sauerstoff und anschließender Zugabe von Ethylen bei 295 K ($\lambda = 1152$ nm).

Felter et al. /163/ finden nach der Umsetzung bei 90 K zwei "CO₂"-Spezies: CO₂ desorbiert bei Raumtemperatur, CO₃²⁻ bleibt selbst bei 300 K adsorbiert /131, 132/. Die Carbonatspezies wird bevorzugt bei kleiner Sauerstoffbelegung gebildet und ist als einzähniger Ligand am Silber gebunden.

Aus unseren ellipsometrischen und gleichzeitig durchgeführten photoelektrischen /22/ Studien schließen wir in analoger Weise auf eine bereits bei Raumtemperatur ablaufende Reaktion zwischen adsorbiertem Sauerstoff und zugegebenem Ethylen. Wie weit die Reaktion fortschreitet, läßt sich aus den ellipsometrischen Messungen natürlich nicht ableiten. Das Ethylen kann entweder direkt aus der Gasphase am Sauerstoff angreifen (Eley-Rideal-Mechanismus /164/), oder das Ethylen wird zunächst adsorbiert und kann dann in der Adsorptionsphase mit dem Sauerstoff wechselwirken (Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus /164/).

In beiden Fällen sollte die Reaktion nach folgendem Schema ablaufen /23/:



Die partielle Oxidation von C₂H₄ zu Kohlenstoff wird in der Literatur /145/ ebenfalls diskutiert. CO₂ und H₂O werden vorwiegend bei Raumtemperatur und Drucken von 10⁻² bis 10⁰ Pa gefunden /165/.

Die Produkte C₂H₄O, CO₂ und H₂O konnten von uns /22/ in der Gasphase massenspektroskopisch nicht eindeutig nachgewiesen werden. Nicht auszuschließen ist eine Adsorption der Produkte an der Silberoberfläche. CO₂ kann mit Sauerstoff zu CO₃²⁻ reagieren, das bei 295 K auf Silber stabil ist /131,132/. Carbonatspezies wurden z. B. von Force und Bell /166/ als Folgeprodukte der Ethylenoxidation bei höheren Temperaturen mit Hilfe von IR-Messungen nachgewiesen. Backx et al. /153/ finden im EELS-Spektrum Verlustpeaks bei 101 und 165 meV für ein Oberflächencarbonat, wenn dissoziativ adsorbierter Sauerstoff bei 300 K mit Ethylen (p = 10⁻³ Pa) umgesetzt wird.

Eine Wechselwirkung zwischen adsorbiertem Sauerstoff und adsorbierten H₂O-Molekülen bei 295 K wurde von H. Buck /167/ photoelektrisch nachgewiesen. Wahrscheinlich reagieren beide Komponenten unter Bildung von Hydroxylspezies gemäß $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}} + \text{O}_{\text{ads}} \longrightarrow 2 \text{OH}_{\text{ads}}$, was wegen der hohen Basizität der adsorbierten

Sauerstoffatome verständlich ist. Die Hydroxylgruppen werden nach Klaua und Madey /168/ bevorzugt an hochindizierten Flächen des Silbers gebunden. OH-Spezies finden auch Bowker et al. /132/ bei der Koadsorption von Sauerstoff und H_2O an $Ag(110)$ -Einkristalloberflächen.

Unsere ellipsometrischen Meßergebnisse müssen wir daher wie folgt deuten:

- 1) Das heranfliegende Ethylenmolekül reagiert mit atomar adsorbiertem Sauerstoff. Damit sind weniger Sauerstoffatome an der Silberoberfläche gebunden, und wir beobachten als Folge davon eine Abnahme von $\delta\Delta$ und $\delta R/R$.
- 2) Die Reaktionsprodukte bleiben teilweise als CO_3^{2-} - und OH-Spezies an der Silberoberfläche adsorbiert. Denkbar ist auch eine an der Oberfläche lokalisierte epoxid-ähnliche Spezies. Wegen der Wechselwirkung mit Sauerstoff müssen wir mit Depolarisationseffekten rechnen, die $\delta\Delta$ durchaus verkleinern können.

Ethylenoxid als Produkt der Umsetzung nach Gleichung (90a) kann ellipsometrisch nicht nachgewiesen werden. Gerei et al. /169/ glauben aufgrund ihrer IR-Messungen, daß als Folge der Ethylenadsorption am sauerstoffvorbelegten Silber eine Spezies mit Peroxid-Struktur bei 368 K existiert. Bei höheren Temperaturen soll ein Bruch des Epoxidringes erfolgen. Ein Zwischenprodukt der Ethylenoxidation wollen Rovida et al. /157/ bei 320 K nachgewiesen haben. Es soll bis 370 K an der Silberoberfläche adsorbiert bleiben. Backx et al. /131/ finden, daß Ethylenoxid und Sauerstoff bei 113 K nebeneinander adsorbiert werden können. Beim Aufwärmen der Probe verschwinden dann die für Ethylenoxid charakteristischen Verlustpeaks im EELS-Spektrum. Ethylenoxid desorbiert, ohne mit Sauerstoff zu reagieren. Bei Temperaturen oberhalb von 170 K halten die Autoren die Reaktion $O_{ads} + C_2H_4_{ads} \rightarrow C_2H_4O_{ads} \rightarrow C_2H_4O_{gas}$ für möglich. Die Reaktionswahrscheinlichkeit schätzen sie allerdings nur auf $<10^{-6}$ bei 363 K. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangt D. Fischer /170/. Physisorbiertes Ethylenoxid desorbiert bei Temperaturen von 180 K bis 210 K von Silberoberflächen, die mit Sauerstoff vorbelegt sind.

Kohlenstoffhaltige Verunreinigungen (z. B. C_2H_2) im Ethylengas reagieren bei Raumtemperatur mit Sauerstoff zu C_2 und H_2O /171/ und können deshalb eine Reaktion nach Gleichung (90) vortäuschen. Solche Adsorptions- und Reaktions-

effekte können wir allerdings ausschließen. Der Prozentanteil der Verunreinigungen des von uns verwendeten Ethylengases liegt im ppm-Bereich.

5.4.3. Reaktionsmechanismen zur Ethylenoxidation - Literaturvergleich

Einen Überblick über die zur Zeit diskutierten Reaktionsmechanismen der Ethylenoxidation geben Sachtler et al. /172/. In den ersten Arbeiten /124/ wurde angenommen, daß nicht-dissoziativ adsorbierter Sauerstoff für die Ethylenoxidation von Bedeutung sei. Durch nucleophilen Angriff eines Ethylenmoleküls an O_2^- (O_2^{2-}) sollte die Umsetzung zu Ethylenoxid erfolgen. Force et al. /166/ vermuten dagegen atomar gebundenen Sauerstoff als die wirksame Spezies bei der Ethylenoxidation. Die Umsetzung zu C_2H_4O soll durch Reaktion von Ag^+O^- mit C_2H_4 erfolgen, während durch Wechselwirkung von Ag^+O^- mit AgC_2H_4 die Produkte CO_2 und H_2O entstehen. Zwischenprodukte sollen $Ag-O-CH_2-CH_2$ bzw. $Ag-O-CH-CH_3$ sein.

Nach den Studien von Guseinov et al. /173/ wird molekularer Sauerstoff an reaktiven Plätzen (Ag_2O) teilweise ionisch, teilweise als Ag_2O_2 adsorbiert. Der elektrophile und molekular gebundene Sauerstoff reagiert mit gasförmigem Ethylen (Eley-Rideal-Mechanismus) zu C_2H_4O , während Ag_2O_2 die C-H-Bindungen im Ethylenmolekül brechen kann, was zu Fragmentierungsprodukten führt. Cant und Hall /174/ postulieren schließlich ein ringförmiges Peroxid als Precursor bei der Ethylenoxidation. Adsorbierter molekularer Singulett-Sauerstoff soll nach dem Eley-Rideal-Mechanismus mit Ethylen reagieren.

In neueren Arbeiten /12/ wird eine dem Peroxotyp ähnliche molekulare Sauerstoffspezies als oxidierendes Agens beschrieben, das mit an $Ag^{\delta+}$ -Plätzen adsorbiertem Ethylen reagiert. Chloradatome begrenzen wahrscheinlich die Zahl von Sauerstoffadatomten und schaffen zusätzliche $Ag^{\delta+}$ -Plätze für die Ethylenadsorption. Die zugesetzten Chloratome erhöhen damit die Selektivität der Ethylenoxidbildung. Die Zahl der adsorbierten Sauerstoffatome soll wesentlich die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Die dichtgepackte $Ag(111)$ -Fläche wird deshalb die niedrigste, die "offenen" Flächen polykristalliner Silberfilme die höchste spezifische Aktivität hinsichtlich der Ethylenoxidbildung aufweisen. An stufigen, eckigen und kantigen Adsorptionsplätzen wird möglicherweise bevorzugt CO_2 gebildet /175/.

Haul et al. /144,176/ vermuten, daß ein nicht-stöchiometrisch zusammengesetztes Silberoxid bei der katalytischen Oxidation von Ethylen eine Rolle spielt, die katalytisch aktive Spezies aber atomar gebundener Sauerstoff ($O_{ads}^{\Delta-}$) ist. Einen entscheidenden Beitrag zu $O_{ads}^{\Delta-}$ soll die Reaktion $O^{2-} + h^+ + O^-$ im angeblich p-halbleiterähnlichen (!) Ag_2O liefern. Mit an $Ag^{\delta+}$ -Plätzen kurzzeitig adsorbiertem Ethylen reagiert $O_{ads}^{\Delta-}$ zu einem Epoxidkomplex, der nach kurzer Verweilzeit τ auf der Oberfläche als C_2H_4O desorbieren kann. Im TDS-Spektrum finden die Autoren auch Hinweise auf "sub-surface"-Sauerstoff. Dieser ist im fcc-Gitter des Silbers eingebaut. Bei Temperaturen oberhalb von 420 K erfolgt eine Aufweitung des Gitters unter Bildung des Silberoxids Ag_2O .

Hinweise auf "sub-surface"-Sauerstoff finden auch Backx et al. /13/ bei ihren TDS-Studien. Unterhalb von 583 K soll ein Austausch zwischen "sub-surface"-Sauerstoff und an der Oberfläche atomar adsorbiertem Sauerstoff stattfinden. Die Autoren weisen darauf hin, daß sowohl oberflächegebundener Sauerstoff als auch "sub-surface"-Sauerstoff bei der Ethylenoxidation wirksam sein können.

Aus dieser kurzen Literaturübersicht erkennen wir, daß der katalytisch wirksame Sauerstoff bei der Ethylenoxidation keineswegs eindeutig charakterisiert werden kann. Mögliche Spezies sind:

- 1) atomar adsorbierter Sauerstoff: O^- , O^{2-}
- 2) molekular gebundener Sauerstoff: O_2^- , O_2^{2-}
- 3) "sub-surface"-Sauerstoff oder Ag_2O .

Für die Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Ethylen werden ein Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ebenso wie ein Eley-Rideal-Mechanismus diskutiert.

Aus Literaturangaben (u. a. /177/ und aufgrund eigener Meßergebnisse schließen wir auf eine Reaktion nach dem Eley-Rideal-Mechanismus zwischen atomar adsorbiertem Sauerstoff und Ethylen aus der Gasphase. Die Reaktion erfolgt bereits bei Raumtemperatur und Drucken von $p(C_2H_4) \approx 10^{-2}$ Pa. Die Reaktionsprodukte können dabei teilweise an der Silberoberfläche adsorbiert bleiben.

In einem späteren Kapitel (Abschnitt 5.6.3.1.) soll noch über ellipsometrische Untersuchungen zur Ethylenoxidation bei höheren Drucken, besonders aber bei höheren Temperaturen berichtet werden. Bei diesen Bedingungen sollen Reaktionsgeschwindigkeit und Produktkonzentration günstig beeinflusst werden.

5.5. Die Wechselwirkung der Goldfilme mit Sauerstoff und Ethylen

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, wurden in der vorliegenden Arbeit auch Goldfilme mit in das Untersuchungsprogramm aufgenommen. Diese weisen eine ähnliche Struktur und Gitterkonstante wie das Silber auf, unterscheiden sich vom Silber aber in der elektronischen Bandstruktur. Ein Vergleich beider Metalle war also bei den beschriebenen ellipsometrischen Untersuchungen von besonderem Interesse. Wir wollen deshalb zunächst den Einfluß der reinen Gase Sauerstoff und Ethylen auf die optischen Konstanten des Goldes bestimmen und anschließend wieder die Koadsorption beider Gase studieren.

5.5.1. Die Sauerstoffadsorption an Goldfilmen - Meßergebnisse

Reproduzierbare Meßergebnisse können nur an getemperten Goldfilmen erzielt werden. Bei ungetemperten Filmen wird eine nicht zu vernachlässigende Instabilität der optischen und elektrischen Eigenschaften (vgl. Abbildung 6) der reinen Filme beobachtet.

Bei Raumtemperatur wird Sauerstoff kaum adsorbiert. Bei einem Gleichgewichtsdruck von $p = 10^{-2}$ Pa finden wir $\delta\Delta = 0.02^\circ$ und $\delta\psi = -0.02^\circ$. Eine Widerstandsänderung wird nicht beobachtet. Nach Abpumpen der Gasphase bleiben die optischen Konstanten unverändert.

Bei 77 K sind die Effekte deutlicher. In Abbildung 50 sind die Änderungen der ellipsometrischen Winkel $\delta\Delta$ und $\delta\psi$ in Abhängigkeit der zugegebenen Sauerstoffmenge aufgetragen. Wir erkennen bei einer Gaszugabe von $3 \cdot 10^{17}$ O_2 Molekülen einen deutlichen Anstieg der $\delta\Delta$ -Werte von 0.12° , während $\delta\psi$ um 0.04° abnimmt. Beim Aufheizen der Probe auf Raumtemperatur desorbiert der Sauerstoff nahezu vollständig. Auch Kohlenmonoxid wird an Goldfilmen reversibel adsorbiert /30/. $\delta\Delta_{\max}$ beträgt dort 0.2° .

Wir wollen hier einen Vergleich mit den Meßergebnissen an Silberfilmen anstellen. Wir erhielten dort $\delta\Delta > 0.6^\circ$ und $\delta\psi > 0.1^\circ$. Die relativ kleinen Werte für $\delta\Delta(\text{Au})$ führen wir auf eine schwächere Wechselwirkung von Sauerstoff mit den vorzugsweise (111)-orientierten Goldkristalliten zurück. Da Sauerstoff wahrscheinlich nur an Korngrenzen adsorbiert sein dürfte, liegen hier zusätzlich geringere Bedeckungsgrade vor. Negative $\delta\psi$ -Werte sind typisch für Physisorptionsprozesse

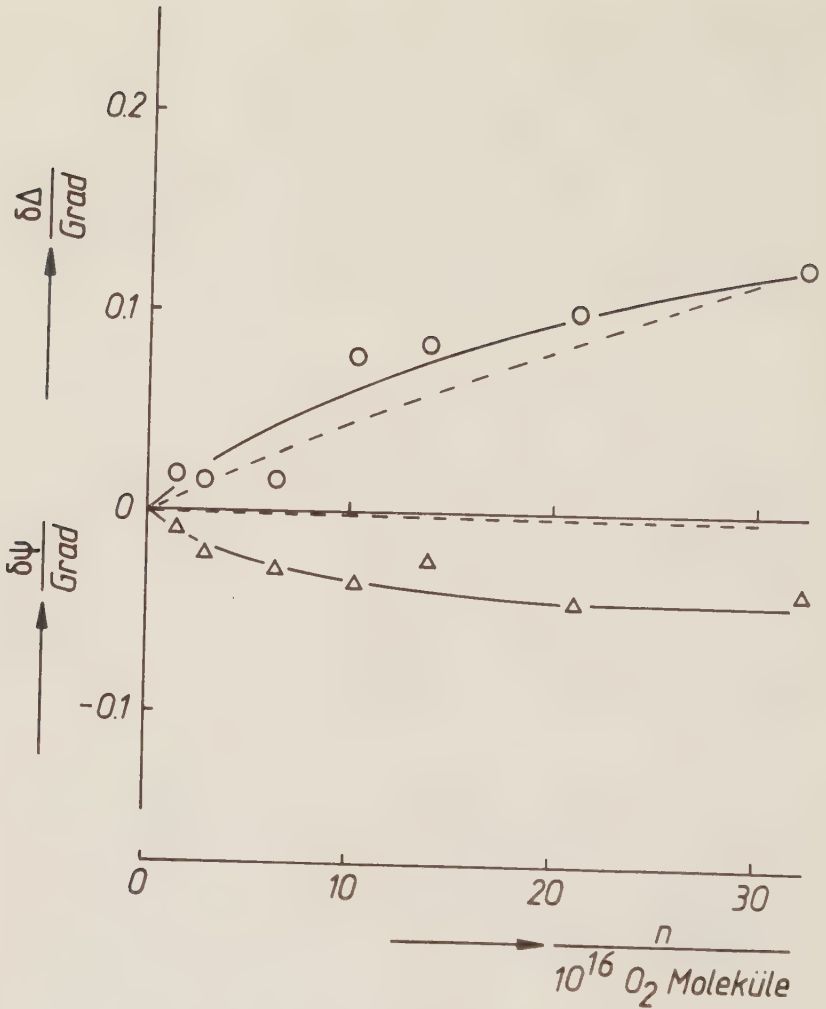


Abb. 50 Änderung der ellipsometrischen Winkel bei der Belegung des Goldfilms Au-4 mit Sauerstoff bei 77 K ($\lambda = 1152$ nm).

--- $\epsilon_{\text{ads}} = 1.6$, $d_{\text{ads}} = 0.3$ nm, $\theta = 0.5$.

an glatten Oberflächen /178/. Nach T. Smith /179/ wird auch $\delta\psi$ von Oberflächenrauigkeiten beeinflusst.

In Abbildung 50 sind zusätzlich berechnete Kurven für die Änderungen der ellipsometrischen Winkel $\delta\Delta$ und $\delta\psi$ aufgetragen. In unserem Dreischichtenmodell haben wir für die Adsorptionsschicht $d_{\text{ads}} = 0.3 \text{ nm}$ und $\epsilon_{\text{ads}} = 1.6$ für molekular adsorbierten Sauerstoff gewählt (vgl. Abschnitt 4.2.1.). Der Einfachheit halber wurde ein linearer Zusammenhang zwischen den zugegebenen Gasmengen und dem Bedeckungsgrad Θ vorausgesetzt. Die $\delta\Delta$ -Meßkurve läßt sich damit näherungsweise darstellen, die $\delta\psi$ -Meßkurve liegt zu flach. Für $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ messen wir $\delta\Delta_{\text{max}} = 0.1^\circ$ und $\delta\psi_{\text{max}} = -0.09^\circ$ (vgl. Abbildung 53). Die stärker negativen $\delta\psi$ -Werte sind jetzt auf optische Interbandübergänge zurückzuführen /74/.

Die Widerstandszunahme beträgt maximal 0.5 %, liegt also nur wenig oberhalb der durch die Meßgenauigkeit vorgegebenen Streubreite. Auf eine detailliertere Auswertung wurde deshalb verzichtet.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß Sauerstoff auf Goldfilmen bei 77 K als schwach wechselwirkende, physisorbierte Spezies vorliegt. Die optischen Eigenschaften sind von denen des freien Gases (im kondensierten Zustand) nicht sehr verschieden.

5.5.2. Die Ethylenadsorption an Goldfilmen - Meßergebnisse

Bei Raumtemperatur beobachteten wir weder eine Widerstandszunahme, noch zeigten sich Veränderungen in den optischen Konstanten, wenn Ethylen zugegeben wird.

Wird Ethylen bei 77 K zugegeben, beobachten wir deutliche Effekte. Die Meßdaten sind in Abbildung 51 aufgetragen. Wir erkennen ein schnelles Ansteigen der $\delta\Delta$ -Meßkurve, die auch bei höheren Belegungen in keinen Sättigungsbereich übergeht. Im Mittelteil der Meßkurve deutet sich ein Wendepunkt an, der wahrscheinlich durch Depolarisationseffekte in der Adsorptionsschicht hervorgerufen wird.

Einen überraschenden Verlauf nimmt die $\delta\psi$ -Meßkurve. Bei kleiner Belegung ist die Winkeländerung $\delta\psi$ des Amplitudenverhältnisses positiv, bei weiteren Gaszugaben erreicht $\delta\psi$ einen Sättigungswert von -0.25° .

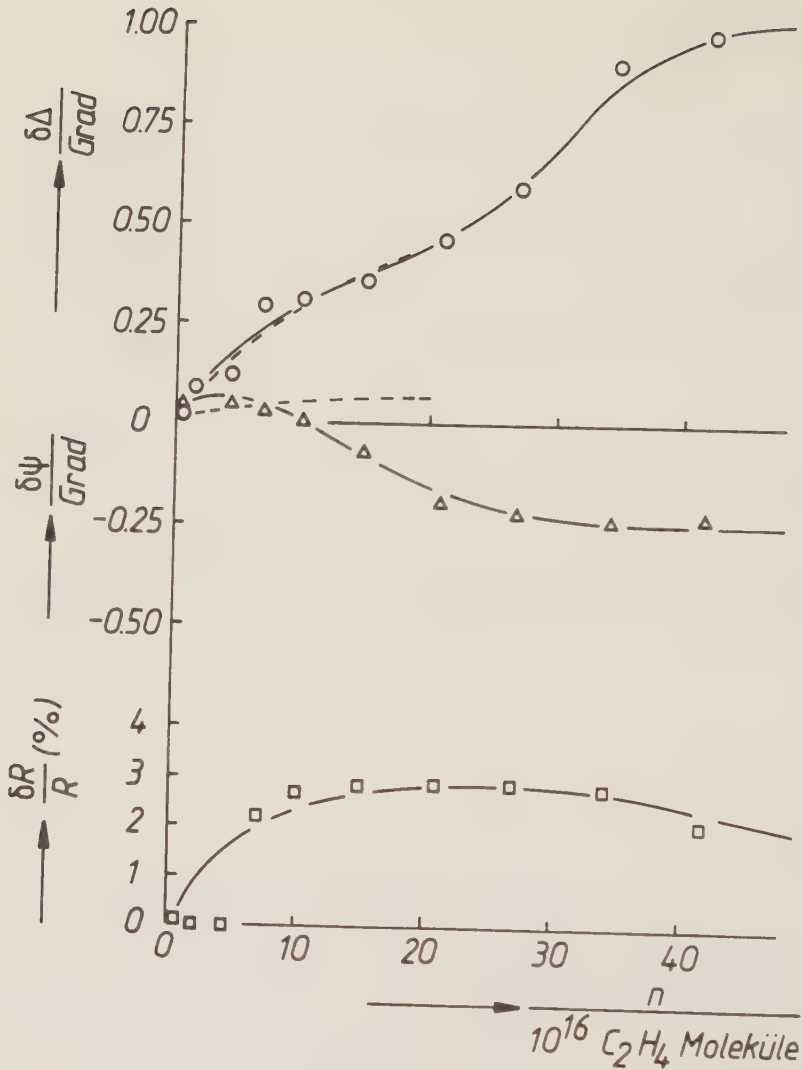


Abb. 51 Änderung der ellipsometrischen Winkel und des Widerstandes bei der Belegung des Goldfilms Au-5 mit Ethylen bei 77 K ($\lambda = 1152 \text{ nm}$).
 --- $\epsilon_{\text{ads}} = 2.1 - 1.5i$, $d_{\text{ads}} = 0.36 \text{ nm}$.

Der Widerstand nimmt sehr schnell zu. Die maximale Änderung beträgt 2.8 %, ist also wesentlich höher als für den Sauerstoff. Im höheren Druckbereich finden wir eine geringfügige Abnahme des Widerstandes. Diese ungewöhnlich starke Wechselwirkung zwischen Ethylen und Goldoberflächen wird durch photoelektrische Messungen /22/ bestätigt. Das Austrittspotential wird dort um 1.0 V erniedrigt.

In Abbildung 51 sind wieder die nach dem Dreischichtenmodell ermittelten Kurven für die Winkeländerungen $\delta\Delta$ und $\delta\psi$ aufgetragen. Die Dicke der Adsorptionsschicht wurde zu 0.36 nm angenommen. Setzen wir voraus, daß Ethylen bei höherem Druck in mehreren Schichten adsorbiert (erste Monolage bei Zugabe von ca. $2 \cdot 10^{17}$ Molekülen), dann können wir für die Dielektrizitätskonstante der Adsorptionsschicht $\epsilon_{\text{ads}} = 2.1 - 1.5i$ berechnen. Der Verlauf der $\delta\Delta$ -Meßkurve wird damit ausgezeichnet beschrieben. Die Winkeländerungen $\delta\psi$ können allerdings nur qualitativ zu Beginn der Gasbelegung gedeutet werden. Aus der Widerstandserhöhung berechnen wir im Bereich des anomalen Skineffekts (Gleichung (70)) einen Winkelanteil $\delta\psi(p)$ von nur 0.012° . Dieser Anteil darf deshalb bei der weiteren Betrachtung vernachlässigt werden.

Die stetige Abnahme von $\delta\psi$ bei höherem Belegungsgrad läßt vermuten, daß während des Adsorptionsvorgangs eine Übergangsschicht an der Metalloberfläche induziert wird. Für eine Dicke der Übergangsschicht von $d \approx 0.4$ nm müssen höhere Elektrendichten und/oder größere Relaxationszeiten im Vergleich zum kompakten Metall gefordert werden, wenn die Meßdaten zufriedenstellend interpretiert werden sollen. Dies würde auch die bei höherer Belegung beobachtete Abnahme des Filmwiderstandes erklären.

5.5.3. Die Koadsorption von Sauerstoff und Ethylen an Goldfilmen

Die Goldfilme wurden zunächst bei 77 K mit Sauerstoff vorbelegt. Anschließend wurde die Gasphase abgepumpt und Ethylen zugegeben. Typische Meßwerte sind in Abbildung 52 aufgetragen. Wir erkennen den für Sauerstoff charakteristischen Verlauf der $\delta\Delta$ -Meßkurve ($\delta\Delta_{\text{max}} = 0.18^\circ$). Ethylen zeigt bei höheren Gasdosierungen einen deutlichen Effekt auf die Phase $\delta\Delta$ ($\delta\Delta_{\text{max}} = 0.31^\circ$). Die $\delta\psi$ -Werte nehmen mit fortschreitender Sauerstoffbelegung bis 0.05° linear zu. Wird Ethylen zugegeben, bleibt $\delta\psi$ zunächst konstant, nimmt bei höherem Druck allerdings ebenfalls leicht zu.

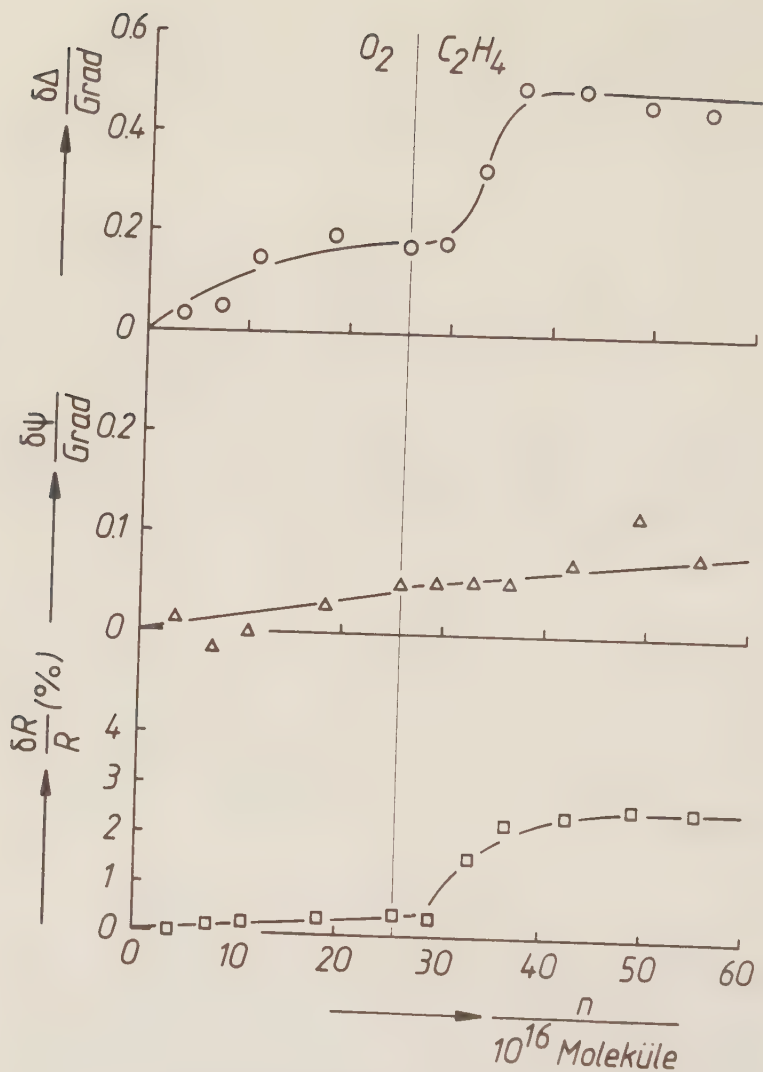


Abb. 52 Änderung der ellipsometrischen Winkel und des Widerstandes bei der Sauerstoffadsorption und der Koadsorption von Ethylen am Goldfilm Au-9 bei 77 K ($\lambda = 1152$ nm).

Zusätzlich ist in der Abbildung das Widerstandsverhalten gezeigt. Wie bereits besprochen, sind die Änderungen bei der Sauerstoffadsorption sehr gering und bei der Ethylenadsorption stärker ausgeprägt.

Im Gegensatz zu früheren Meßergebnissen (vgl. Abbildung 50) beobachten wir hier positive Winkeländerungen $\delta\psi$. Diese Abweichungen sollten aber nicht überbewertet werden, da die absoluten Änderungen sehr klein sind. Die Abweichungen sind vermutlich auf unterschiedliche Oberflächenstrukturen der Filme – und damit auf ein wechselndes Adsorptionsverhalten – zurückzuführen. Zu ähnlichen Resultaten kommt T. Smith /179/ in seinen Studien über Oberflächenrauigkeiten von Aluminiumsubstraten.

Wird Ethylen zugegeben, beobachten wir zunächst keine merklichen Änderungen der Winkel $\delta\Delta$ und $\delta\psi$. Auch der Widerstand bleibt konstant. Wir vermuten, daß bereits adsorbierte Sauerstoffmoleküle die vom Ethylen bevorzugten Adsorptionsplätze auf der Goldoberfläche blockieren. Erst bei höheren Ethylendruckten findet eine deutliche Adsorption an noch freien Oberflächenplätzen statt. Wegen des Sättigungsverhaltens der $\delta\Delta$ -Meßkurve sollte keine Mehrschichtenadsorption (in diesem Fall) vorliegen.

In Abbildung 53 sind die entsprechenden Meßkurven für die Wellenlänge $\lambda = 632.8$ nm aufgetragen. Wir erkennen den für die $\delta\Delta$ -Meßkurve typischen Verlauf, wenn Ethylen an mit Sauerstoff vorbelegten Goldfilmen adsorbiert wird. Bei der Deutung negativer $\delta\psi$ -Werte müssen wieder optische Interbandübergänge /180/ berücksichtigt werden.

Wegen der starken Bindung Gold-Ethylen wurden in weiteren Experimenten Goldfilme zunächst mit Ethylen vorbelegt und anschließend das Adsorptionsverhalten von Sauerstoff ellipsometrisch verfolgt (Abbildung 54). Die $\delta\Delta$ -Meßkurve entspricht weitgehend der in Abbildung 52. $\delta\psi$ erreicht seinen Maximalwert bereits bei kleinen Belegungen, negative $\delta\psi$ -Werte werden hier nicht beobachtet. Bei der Zugabe von Sauerstoff findet man erwartungsgemäß nur sehr geringe Effekte.

Die Adsorptionsexperimente führen zu folgenden Ergebnissen. Im Gegensatz zur Koadsorption von Sauerstoff und Ethylen auf Silberoberflächen, wo eine Vorbelegung mit Sauerstoff die weitere Ethylenadsorption begünstigt (durch Schaffung von $\text{Ag}^{\delta+}$ -Plätzen), wirkt sich die Vorbelegung der Goldfilme mit Sauerstoff zunächst hemmend auf die Koadsorption von Ethylen aus. Wir vermuten deshalb, daß

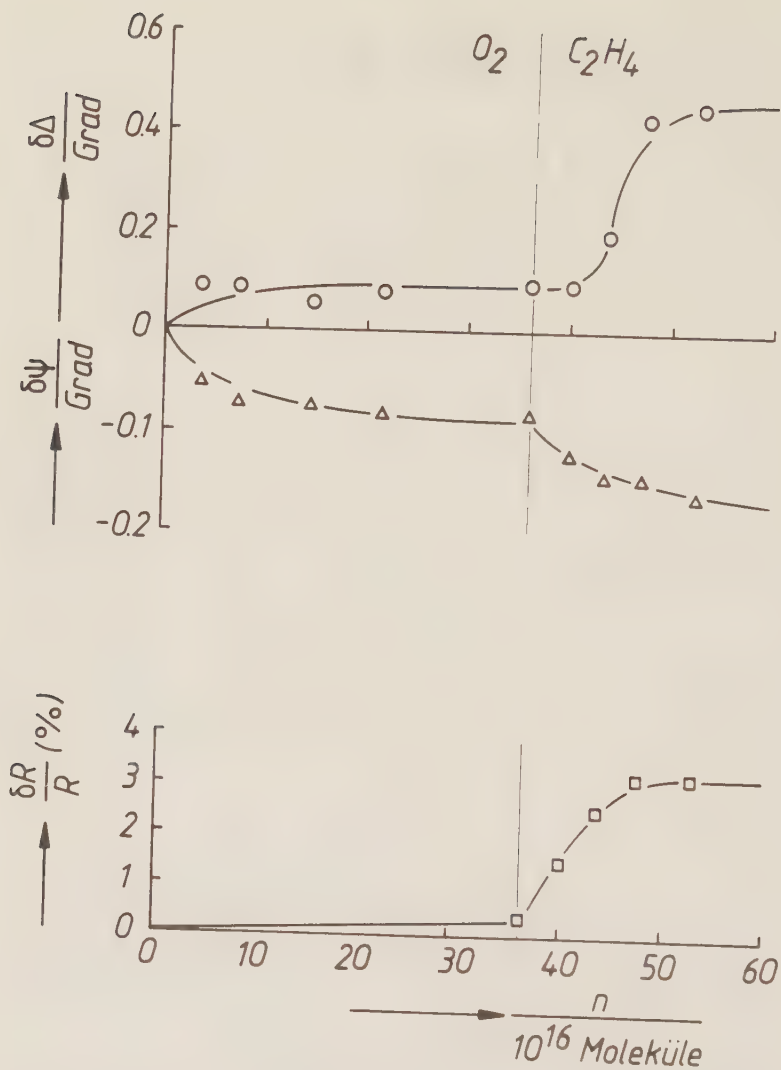


Abb. 53 Änderung der ellipsometrischen Winkel und des Widerstandes bei der Sauerstoffadsorption und der Koadsorption von Ethylen am Goldfilm Au-15 bei 77 K ($\lambda = 632.8$ nm).

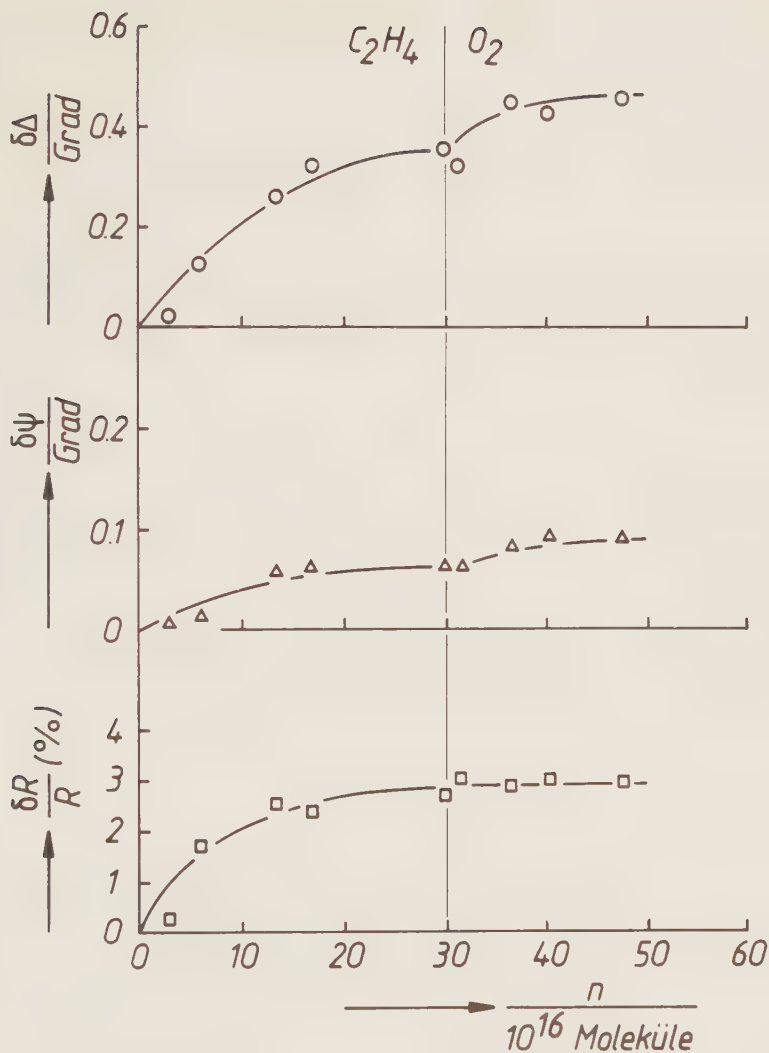


Abb. 54 Änderung der ellipsometrischen Winkel und des Widerstandes bei der Ethylenadsorption und der Koadsorption von Sauerstoff am Goldfilm Au-10 bei 77 K ($\lambda = 1152$ nm).

Sauerstoff- und Ethylenmoleküle zunächst nur an ausgezeichneten Oberflächenplätzen (Stufen, Kinks, Korngrenzen) gebunden werden und erst bei höheren Drucken an niedrig-indizierten Flächen adsorbieren können. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen Daglish und Eley /181/. Sie studieren die Koadsorption von Sauerstoff und Kohlenmonoxid an Goldoberflächen. Die Autoren vermuten, daß Sauerstoff an Kanten und Ecken der Metalloberfläche sowie an Fremdatomen gebunden ist, während Kohlenmonoxid an "normalen" Oberflächenplätzen adsorbiert wird.

Die Wechselwirkung zwischen Ethylen und Goldoberflächen ist stärker als die Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Goldoberflächen. Möglicherweise wird durch heranfliegende Ethylenmoleküle bereits adsorbierter Sauerstoff verdrängt. Eine direkte Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Ethylen auf der Filmoberfläche kann nicht nachgewiesen werden.

Die bei den verschiedenen Ethylenadsorptionsexperimenten beobachteten maximalen Widerstandsänderungen sind in Abbildung 55 gegen die Schichtdicke der Filme aufgetragen. Zusätzlich eingezeichnet sind Geraden mit der Steigung -1 bzw. -3. Offensichtlich wird das Widerstandsverhalten im angegebenen Schichtdickenbereich (20 bis 40 nm) nach einem d^3 -Gesetz (vgl. Gleichung (82)) beschrieben. Obwohl die aufgedampften Goldfilme bei 373 K getempert worden sind, müssen wir bei der Deutung unserer Meßergebnisse also Oberflächenrauigkeiten berücksichtigen. Sie sind wohl auch der Grund für die Streubreite der optischen Konstanten der unbelegten Filme und beeinflussen die Meßgröße $\delta\psi$ (nach Betrag und Vorzeichen).

5.5.4. Vergleich mit Literaturangaben

Zum Vergleich wollen wir Meßergebnisse der CO-Adsorption an Goldschichten /30/ heranziehen. Dort wurden bei einer Wellenlänge von $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ $\delta\Delta_{\text{max}} = 0.2^0$ und $\delta\psi_{\text{max}} = 0.08^0$ erhalten. Die Widerstandszunahme betrug maximal 2.8 %. Wir erkennen, daß die beiden Gase Ethylen und Kohlenmonoxid hinsichtlich ihres Adsorptionsverhaltens vergleichbar sind. Die überraschend großen Änderungen der Phase $\delta\Delta$ im Fall der Ethylenadsorption führen wir auf einen höheren Bedeckungsgrad der Goldfilme zurück.

Das Adsorptionsverhalten von Sauerstoff ist eher mit dem der Edelgase zu vergleichen. Diese werden wie Sauerstoff an bevorzugten Adsorptionsplätzen gebunden /182/.

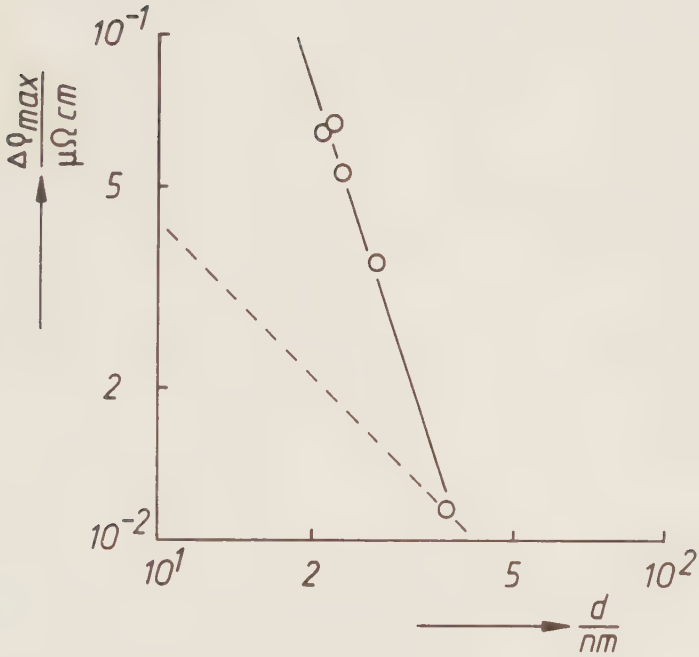


Abb. 55 Abhängigkeit der maximalen Widerstandszunahme bei der Ethylenadsorption von der Dicke der Goldfilme ($T = 77$ K). Zusätzlich eingezeichnet sind Geraden mit der Steigung -1 bzw. -3 .

Differentielle Reflexionsmessungen an elektrochemisch niedergeschlagenen Sauerstoffschichten auf aufgedampften Goldfilmen wurden von Kolb et al. /183/ durchgeführt. Die 0.6 nm dicke Oberflächenschicht soll die Zusammensetzung Au_2O_3 haben und halbleitende Eigenschaften besitzen. Die Autoren fanden eine von der Wellenlänge abhängige Absorption der Oxidschicht. Charge-Transfer-Übergänge sollen u. a. die beobachtete Absorption verursachen.

Die Wechselwirkung von (gasförmigem) Sauerstoff mit Goldoberflächen untersuchten Légaré et al. /184/ mit LEED, AES und EELS. Sie fanden eine merkliche Sauerstoffadsorption an reinen polykristallinen Goldfilmen erst oberhalb von 573 K. Aufgrund von EELS-Messungen konnten sie auf zwei Sauerstoffspezies schließen, die "sub-surface"-Sauerstoff und an der Oberfläche adsorbiertem Sauerstoff zugeordnet wurden. Ein Goldoxid wurde nicht gefunden.

M. E. Schrader /185/ konnte bei Temperaturen über 773 K chemisorbierten Sauerstoff ($p = 5 \cdot 10^{-5}$ Pa) nachweisen. Dabei sollen Calciumverunreinigungen und Oberflächenrauigkeiten die aktiven Zentren für die Sauerstoffadsorption darstellen.

Auf polykristallinen Goldfolien /186/ und an Goldpartikeln auf $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägern /187/ wurde bei Raumtemperatur nur wenig (< 0.01 Monolagen) bzw. kein Sauerstoff nachgewiesen. Richardson et al. /188/ fanden auf Goldfilmen bei Raumtemperatur Sauerstoffbelegungen von $\theta < 0.02$.

Neuere Arbeiten von Madix et al. /189/ zeigen, daß atomarer Sauerstoff (am heißen Platinfilament erzeugt) im merklichen Ausmaß bereits bei Raumtemperatur adsorbiert. Aufgrund von XPS- und AES-Messungen kann der adsorbierte Sauerstoff als "Oberflächenoxid" identifiziert werden. Pireaux et al. /190/ untersuchten die Adsorption von molekularem Sauerstoff auf $\text{Au}(110)$ - und $\text{Au}(111)$ -Einkristalloberflächen bei Temperaturen von 100 K bis 800 K und Drucken von 10^{-8} bis 10^{-3} Pa. Sie fanden allerdings starke Siliziumverunreinigungen, die zu SiO_2 oxidiert wurden. Atomarer Sauerstoff reagiert mit Gold bei 77 K und 300 K unter Bildung des Goldoxids Au_2O_3 , das bis 390 K stabil sein soll /191/. Das Austrittspotential nimmt um 0.9 V zu, wenn atomarer Sauerstoff bei 77 K adsorbiert wird /192/.

Physisorbierten Sauerstoff konnte B. M. W. Trapnell /193/ bei 90 K nachweisen. Dieser desorbiert aber bereits vollständig bei 195 K. Derselbe Autor fand reversibel und molekular adsorbiertes Ethylen auf Goldfilmen (ein Molekül Ethylen/

10 Goldatome). Das Austrittspotential soll um 0.46 V abnehmen, wenn Goldoberflächen längere Zeit Ethylendruck von 10^{-1} bis 10^0 Pa bei Raumtemperatur ausgesetzt werden /194/.

Chesters et al. /195/ fanden allerdings nach Ethylenzugaben bei Raumtemperatur keine Änderungen im LEED-Bild einer Au(111)-Einkristalloberfläche. Die Autoren vertreten die Meinung, daß die geringe Zustandsdichte nahe der Fermigrenze und die damit verbundenen geringen Ladungsdichtefluktuationen an der heterogenen Oberfläche eine merkliche Adsorption verhindern.

Woodward et al. /196/ führten in einem "Continuous-Flow"-Mikroreaktor Untersuchungen zur Ethylenoxidation an Goldkristallen bei 533 K durch. Bei der Umsetzung von Sauerstoff mit Ethylen konnten CO_2 -Bildungsraten nachgewiesen werden, die 20 % der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Ethylenoxidation an Silberoberflächen entsprechen. Zugegebenes Ethylenoxid wurde an der Goldoberfläche adsorbiert. Zu ähnlichen Aussagen kommen Manara und Parravano /197/. Die Reaktionsrate soll mehr als 10 % betragen, wenn Ethylen mit Sauerstoff in Gegenwart von auf Magnesiumoxid aufgebrachten Goldkatalysatoren bei Temperaturen oberhalb von 550 K umgesetzt wird. In keinem Fall können die Autoren Ethylenoxid nachweisen.

Geenen et al. /198/ studierten die Ethylenoxidation an Ag/Au-Legierungen. Auf Legierungen, die nur wenig mit Gold dotiert waren, konnte Ethylenoxid nachgewiesen werden; mit zunehmendem Goldgehalt in den Oberflächenschichten wurden nur noch die Produkte CO_2 und H_2O gefunden.

Im nächsten Kapitel wollen wir etwas näher auf das Adsorptions- und Reaktionsverhalten von Sauerstoff und Ethylen an Silber- und Goldfilmen bei höheren Temperaturen eingehen. Diese Bedingungen sind, wie bereits mehrfach erwähnt, für die technische Katalyse von besonderem Interesse.

5.6. Ellipsometrische Untersuchungen bei höheren Temperaturen

Mit Hilfe verschiedener Heizbäder können wir am Filmträger gezielt Temperaturen zwischen 77 K und 523 K einstellen. Für die Hochtemperaturmessungen haben wir ein Ölbad (Ultra-Therm 330 SCB, Fa. Lauda) verwendet, das ab 423 K eine gleichmäßige Wärmeverteilung garantiert. Der Filmträger wird auf diese Weise über seine

gesamte Fläche mit einer konstanten Temperatur beheizt. Zum Heizen des Ölbadess wurde eine selbstgebaute Heizspirale aus Wolframdraht (in einem Glasrohr gefaßt) verwendet.

5.6.1. Die Struktur der reinen Filme

Eine Temperung der Silberfilme bei höheren Temperaturen führt zur Koagulation. Die Filme weisen im koagulierten Zustand /199/ keine zusammenhängende Struktur mehr auf (Inselbildung). Der Koagulationsvorgang kann anhand von Widerstandsmessungen verfolgt werden. In Abbildung 56 ist der Widerstand in Abhängigkeit von der Temperungstemperatur aufgetragen. Wir beobachten zunächst eine geringe Widerstandszunahme knapp oberhalb von 295 K. Bei 373 K scheint sich der Film zu stabilisieren. Ab 473 K erfolgt eine exponentielle Zunahme des Widerstandes. Innerhalb weniger Sekunden werden Widerstände im Megaohmbereich gemessen. Der Vollständigkeit halber sei darauf hingewiesen, daß der genaue Verlauf der Kurve noch in komplizierter Weise von der Temperungsdauer und der Schichtdicke des Films abhängt /200/.

In Abbildung 57 ist der Koagulationsprozeß schematisch dargestellt. Die Inselstruktur der "Silberfilme" wird durch elektronenmikroskopische Aufnahmen belegt. Für die REM-Aufnahme in Abbildung 58 wurde die Probe mit einer 10 nm dicken Goldschicht bedampft, um die Probe leitend zu machen. In den Abbildungen 59 und 60 sind TEM-Aufnahmen eines koagulierten Silberfilms bei unterschiedlicher Vergrößerung gezeigt. Die Metallinseln weisen eine mehr oder weniger ausgeprägte hügelartige Struktur auf. Teilweise erkennen wir Korngrenzen, die auf ein Zusammenwachsen mehrerer kleiner Inseln schließen lassen. Der Bedeckungsgrad beträgt in Abbildung 60 nur 0.41.

Eingehende Studien über agglomerierte Silberfilme führten Sharma und Spitz /201, 202/ durch. Sie temperen ihre Filme unter UHV-Bedingungen und in einer Sauerstoffatmosphäre bei 490 K und 740 K. Die Silberfilme wurden auf Quarzsubstrate aufgedampft, die Schichtdicken betrugen bis zu 200 nm. Der Agglomerationsprozeß wurde mit Hilfe von SEM-Aufnahmen (Scanning Electron Microscopy) verfolgt. Die im UHV getemperten Silberfilme zeigten nach 20 Stunden eine deutliche Aufrauung. Die Höhe der "Buckel" nahm mit steigender Schichtdicke zu. Die Flächendichte dieser Erhebungen war allerdings unabhängig von der Schichtdicke. Löcher und Inseln wurden beobachtet, sobald die Filme in einer Sauerstoff-

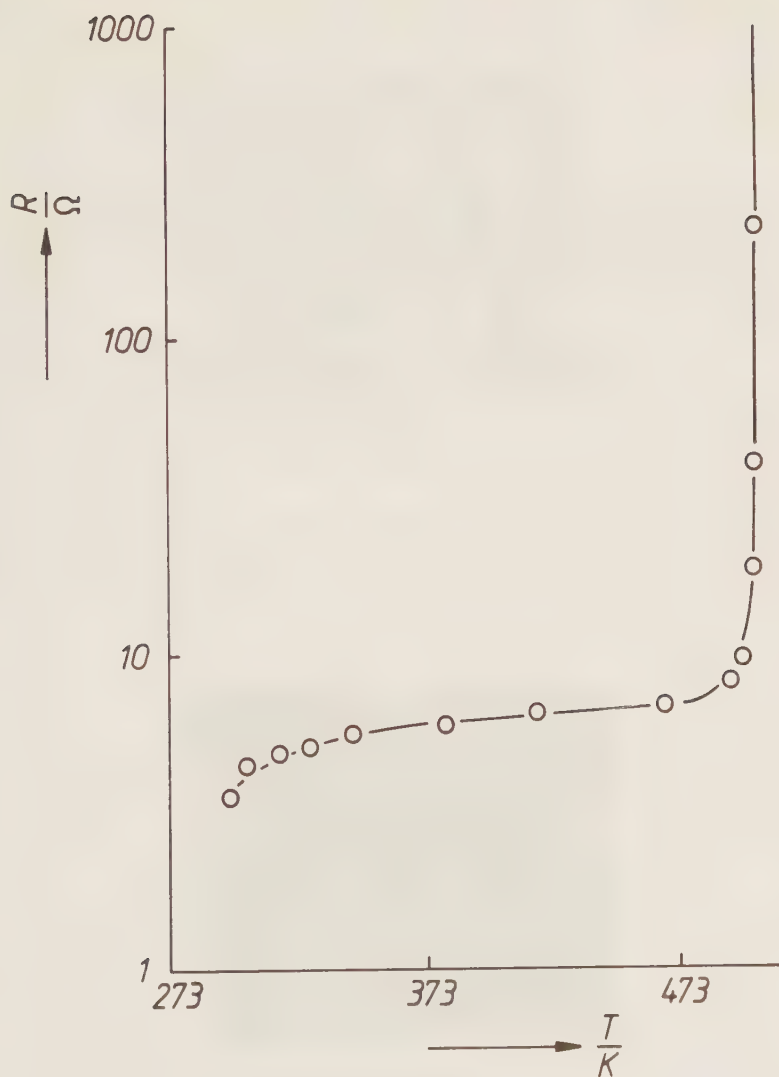


Abb. 56 Widerstandsänderung des Silberfilms Ag-18 beim Temperungsvorgang. Der Widerstand wurde mit dem Digitalmultimeter gemessen.

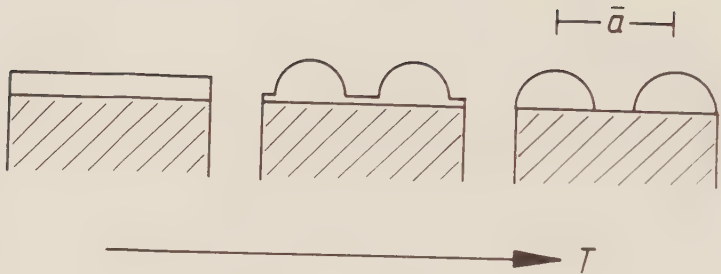


Abb. 57 Koagulationsprozeß (schematisch).

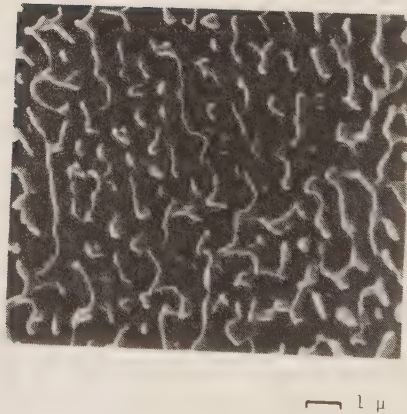


Abb. 58 REM-Aufnahme eines 30 nm dicken Silberfilms (koaguliert, mit Gold bedampft, Vergrößerung: 6400 fach).

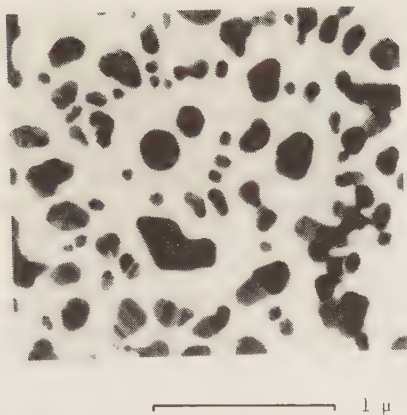


Abb. 59 TEM-Aufnahme eines 30 nm dicken Silberfilms
(koaguliert, Vergrößerung: 36000 fach).

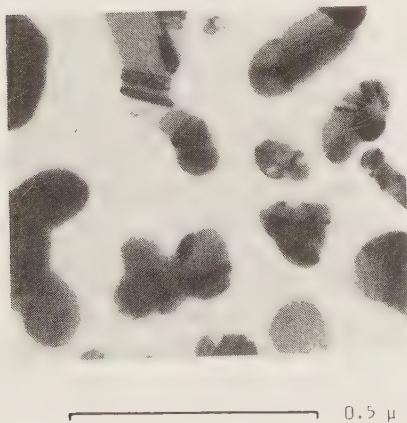


Abb. 60 TEM-Aufnahme eines 30 nm dicken Silberfilms
(koaguliert, Vergrößerung: 100000 fach).

atmosphäre getempert wurden. Der Anteil der bedeckten Quarzunterlage variierte zwischen 35 und 50 % ($T_T = 740 \text{ K}$, 2 h , $d = 50 \text{ nm}$). Die Autoren sehen die Ursache der Hügel- und Löcherbildung im Auftreten von thermischen Spannungseffekten zwischen Film und Filmunterlage. Die Verspannung ist bei tiefer Temperatur maximal. Während des Aufheizvorgangs erfolgt ein Entspannungsprozeß, der durch Korngrenzen- und Volumendiffusion begünstigt wird. Die Neigung zur Agglomeration in Gegenwart von Sauerstoff wird auf eine verstärkte Oberflächendiffusion der Silberatome zurückgeführt /203/. Wegen der geringeren Oberflächenenergie bilden sich schließlich – im Idealfall kugelförmige – Metallinseln aus. Ein Silberoxid wurde nicht (!) nachgewiesen.

Während diese Autoren Inselstrukturen nur bei hohen Temperaturen in einer Sauerstoffatmosphäre beobachteten, konnten wir bereits bei 473 K und unter UHV-Bedingungen eine Koagulation der Silberfilme feststellen. Wir führen diese Diskrepanzen auf eine unterschiedliche Haftung der Silberfilme zurück.

Röntgenbeugungsaufnahmen zeigen, daß die Kristallite unserer Silberfilme eine (111)-Vorzugsorientierung parallel zur Unterlage aufweisen. Man spricht dann von einer (111)-Fasertextur. Die mittlere Kristallitgröße D_{111} beträgt $70 \pm 5 \text{ nm}$ für einen 25 nm dicken Silberfilm. Hier wird die hügelartige Struktur der Inseln noch einmal besonders deutlich ($D > d$).

Die Goldfilme konnten bis 523 K getempert werden. Koagulationsprozesse wurden bei diesen Temperaturen nicht beobachtet. Der Widerstand blieb während des Temperungsvorgangs mehr oder weniger konstant. Es sei aber angemerkt, daß bei hinreichend dünnen Goldfilmen ($d < 30 \text{ nm}$) stärkere Widerstandszunahmen beobachtet wurden. In Übereinstimmung mit den Arbeiten von Jarrett und Ward /204/ spielen dann Koagulationsprozesse wieder eine Rolle. Über ähnliche Ergebnisse berichtet auch E. Kramp /205/. Werden die Goldfilme auf sehr hohe Temperaturen (oberhalb von 570 K) gebracht, so reißen sie ebenfalls auf. Der Widerstand steigt dann sprunghaft an, ähnlich wie in Abbildung 56 gezeigt.

TEM-Aufnahmen (vgl. Abbildung 24) zeigen uns, daß die Kristallite während des Aufheizvorgangs anwachsen. Die Korngrenzendichte wird kleiner. Der (111)-Röntgenbeugungsreflex weist bis zu acht Nebenmaxima auf. Dies deutet darauf hin, daß eine ausgesprochene Planparallelität der Goldfilme vorliegt, die mit der besonders planparallelen Struktur der auf $\text{Si}(111)$ -Einkristallen aufgewachsenen Goldschichten /92/ vergleichbar ist. Es konnte sogar ein Ringreflex bei LEED-

Untersuchungen nachgewiesen werden /206/. Die Filme weisen also auch in der Oberfläche eine mehr oder weniger ungestörte (111)-Ausrichtung auf.

5.6.2. Die optischen Eigenschaften der Filme

Die experimentell gemessenen ellipsometrischen Winkel Δ und ψ sind in Tabelle 9 zusammengefaßt. Da für die Schichtenmodelle eine Planparallelität der Filme vorausgesetzt werden muß, können die optischen Konstanten der koagulierten Silberfilme mit Hilfe unseres Iterationsverfahrens nicht berechnet werden. Ein Vergleich der ellipsometrischen Winkel Δ und ψ bei Raumtemperatur mit den bei 473 K gefundenen zeigt uns, daß gerade bei den Silberfilmen drastische Änderungen der optischen Eigenschaften während des Temperungsvorgangs beobachtet werden. In den meisten Fällen finden wir $\delta\Delta > 30^\circ$ und $\delta\psi > 30^\circ$ ($\delta\Delta = \Delta^{295K} - \Delta^{473K}$, $\delta\psi = \psi^{295K} - \psi^{473K}$).

Die Winkel Δ und ψ der Goldfilme bei 295 K und 473 K unterscheiden sich dagegen kaum. Das Ausbleiben einer Koagulation spiegelt sich in den optischen Konstanten unmittelbar wider.

Für die Inselstrukturen gilt allgemein, daß die optischen Konstanten schlecht reproduzierbar sind und nur eine mäßige Stabilität aufweisen. Adsorptionsversuche sind deshalb in diesem Fall besonders schwierig. Bei den Silberfilmen hat es sich bewährt, die Filme zunächst zwei Stunden bei 523 K zu tempern und anschließend bei 473 K zu untersuchen. Man findet dann eine unerwartet gute Konstanz des Phasenwinkels Δ und des Amplitudenverhältnisses $\tan\psi$. Die Beobachtungen stimmen mit den Vermutungen von Sharma und Spitz /201/ überein, daß nach ausreichendem Heizen der Silberproben die Agglomerate in Form von sphärischen Partikeln eine minimale Oberflächenenergie aufweisen.

Mit der Untersuchung der optischen Eigenschaften ultradünner Metallfilme mit Inselstruktur beschäftigten sich in den letzten Jahren eine Vielzahl von Arbeitsgruppen /55,60,76,207/. Die optischen Konstanten wurden überwiegend mit Hilfe der Reflektometrie bestimmt. Theoretische Arbeiten beinhalten die Berechnung einer gemittelten Polarisierbarkeit der Metallpartikel parallel zur Unterlage und der effektiven optischen Schichtdicke /207/. Der klassische "Size-Effekt" wird auf die dielektrische Funktion der freien Elektronen angewendet, um die Effekte zu deuten /208/. Auch wird eine modifizierte, vom "bulk"-

Tabelle 9 Die ellipsometrischen Winkel Δ und ψ von Silber- und Goldfilmen bei 295 K und 473 K

Film Nr.	d nm	λ nm	Δ^{295K} Grad	Δ^{473K} Grad	ψ^{295K} Grad	ψ^{473K} Grad
Ag-15	36	632.8	99.35	62.16	42.88	10.16
Ag-16	29	632.8	95.45	58.63	40.65	12.25
Ag-17	48	632.8	98.42	59.00	43.52	9.44
Ag-18	41	632.8	100.09	67.17	43.75	9.20
Ag-21	35	1152.0	127.54	177.45	43.00	11.15
Ag-23	31	1152.0	131.39	70.04	43.49	7.29
Ag-24	34	1152.0	132.19	53.78	43.77	6.03
Ag-25	31	1152.0	131.44	26.47	43.45	5.85
Au-14	55	1152.0	-	132.87	-	43.99

Wert verschiedene dielektrische Funktion für die Bindungselektronen angenommen. Transmissionsmessungen zeigen, daß ultradünne Goldfilme ($d = 1$ bis 4 nm) eine hohe Durchlässigkeit im Nahen Infrarot aufweisen. Im sichtbaren Spektralbereich wird aber eine zusätzliche Absorption beobachtet /76,209/. Um ihre Meßdaten interpretieren zu können, wurden von Granqvist et al. /60/ Modellrechnungen durchgeführt, die auf "Effective-Medium"-Theorien (EMT) aufbauen.

Für die Interpretation der ellipsometrischen Winkel Δ und ψ unserer koagulierten Silberfilme wollen wir wieder das EMA-Modell und das MG-Modell heranziehen. Die effektiven Schichtdicken der koagulierten Filme lassen sich als Funktion des "voids"-Faktors f nach der Beziehung

$$d_{\text{eff}} = d/(1-f) \quad (91)$$

berechnen. Für die Silberinseln (laterale Ausdehnung: 50 bis 300 nm, $D_{111} = 70$ nm) setzen wir die gleiche Bandstruktur und damit die gleichen optischen Eigenschaften wie für die homogenen Filme voraus. Bereits Metallcluster mit einem Durchmesser von 3 nm zeigen metallische Eigenschaften in bezug auf optische Interbandübergänge /57/. Die Voraussetzung für die Anwendbarkeit der "Effective-Medium"-Modelle – die Ausdehnung der heterogenen Phasen muß klein sein gegenüber der Wellenlänge – sollte erfüllt sein. Effektive Depolarisationsfaktoren /210/ berücksichtigen die Dipol-Dipol-Kopplung zwischen den einzelnen Metallinseln. Wir erhalten dann nach dem Maxwell-Garnett-Modell

$$\epsilon = \epsilon_h \frac{1 + \frac{2}{3} (1-f) \alpha}{1 - \frac{1}{3} (1-f) \alpha} \quad (92a)$$

$$\alpha = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{\epsilon_m - \epsilon_h}{\epsilon_h + L_i^* (\epsilon_m - \epsilon_h)} \quad (92b)$$

ϵ_m ist die Dielektrizitätskonstante des Metalls, ϵ_h die Dielektrizitätskonstante des "host"-Mediums ($\epsilon_h = 1.0$) und f der Füllfaktor des "host"-Mediums. L_i^* ist der jeweilige effektive Depolarisationsfaktor. Er ist eine fiktive Größe und muß nicht unbedingt die geometrische Form der Metallpartikel beschreiben. Effektive Depolarisationsfaktoren werden verwendet, um ein Nahfeld zu simulieren, das von benachbarten Teilchen verursacht wird /210/.

Die Dielektrizitätskonstante nach dem EMA-Modell können wir mit Hilfe der Beziehung /62/

$$0 = \sum_{i=1}^3 \left[f \frac{1-\epsilon}{\epsilon + L_i^* (1-\epsilon)} + (1-f) \frac{\epsilon_m - \epsilon}{\epsilon + L_i^* (\epsilon_m - \epsilon)} \right] \quad (93)$$

berechnen. Für $L_1^* = L_2^* = L_3^* = 1/3$ geht Gleichung (93) in Gleichung (54) über.

Gleichung (92) ist analytisch lösbar, wir wollen deshalb die dielektrischen Funktionen zunächst nach dem modifizierten Maxwell-Garnett-Modell berechnen. Die so erhaltenen Daten werden wir an die ellipsometrischen Winkel angleichen, die experimentell bestimmt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Eine besonders gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie beobachten wir, wenn wir $L_1^* = L_2^* < L_3^*$ wählen. Die Beziehung zwischen effektiven und wahren Depolarisationsfaktoren kleiner Silberpartikel diskutieren Yamaguchi et al. /208/ in ihren Arbeiten über die optische Absorption von submonomolekularen Silberschichten. Das Verhältnis der beiden Depolarisationsfaktoren (effektiv/wahr) wird dabei primär von der gemittelten Schichtdicke und dem mittleren Abstand der Metallpartikel ($\bar{a}$, Abstand der Partikelzentren) bestimmt. Werden elektrische Felder parallel und senkrecht zur Probe angelegt, gilt die Beziehung $2L_p^* + L_s^* = 1$ /204/. Die wahren Depolarisationsfaktoren L_1 , L_2 und L_3 sind ein direktes Maß für die geometrische Form der Metallpartikel. Für oblatenförmige ("oblate") Strukturen gilt $L_1 = L_2 < L_3$, für röhrenförmige ("prolate") Strukturen erhalten wir $L_1 < L_2 = L_3$ /210/. Wegen der großen Abstände zwischen den einzelnen Metallpartikeln ($\bar{a} \approx 200$ bis 400 nm) und der damit verbundenen schwachen Dipol-Dipol-Kopplung sollten sich effektive und wahre Depolarisationsfaktoren nur wenig unterscheiden. Eine "oblate"-Struktur der Metallinseln deutet sich in TEM-Aufnahmen von koagulierten Silberfilmen (vgl. Abbildung 60) an. Die Beobachtungen werden durch die berechneten Werte für die effektiven Depolarisationsfaktoren (vgl. Tabelle 10) gestützt.

Die Dielektrizitätskonstanten sind für alle Filme ähnlich. Der Realteil ist positiv, der Imaginärteil sehr klein und damit unbedeutend. Koagulierte Silberfilme verhalten sich hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften wie Dielektrika. Die Absorption ist im Nahen Infrarot und im roten Spektralbereich zu vernachlässigen. Die hohe Durchlässigkeit der koagulierten Silberfilme wird bereits

Tabelle 10 Effektive Parameter für koagulierte Silberfilme nach dem Maxwell-Garnett-Modell

Film Nr.	d nm	d_{eff} nm	L_1^*	L_2^*	L_3^*	f	ϵ_{eff}
Ag-15	36	88	0.22	0.22	0.56	0.59	5.9-0.07i
Ag-16	29	97	0.16	0.16	0.68	0.70	6.6-0.15i
Ag-17	48	91	0.32	0.32	0.36	0.47	6.2-0.05i
Ag-18	41	89	0.24	0.24	0.52	0.54	6.4-0.08i
Ag-21	35	159	0.12	0.12	0.76	0.78	3.9-0.02i
Ag-23	31	86	0.14	0.14	0.72	0.64	7.6-0.06i
Ag-24	34	94	0.14	0.14	0.72	0.64	7.6-0.06i
Ag-25	31	100	0.12	0.12	0.76	0.69	7.7-0.08i

vom menschlichen Auge wahrgenommen.

Die entsprechende Auswertung mit Hilfe des EMA-Modells (Gleichung (93)) gestaltet sich ungleich schwieriger, da nun, bei unterschiedlichen Depolarisationsfaktoren, Lösungen von Gleichungen 6. Grades notwendig werden. Dies erfordert einen wesentlich höheren Rechenaufwand. Ausgewählte Beispiele für die Auswertung deuten allerdings darauf hin, daß Gleichung (93) zur Beschreibung der Meßwerte im Prinzip ähnlich geeignet ist wie Gleichung (92).

5.6.3. Die Wechselwirkung mit Sauerstoff und Ethylen

5.6.3.1. Meßergebnisse

Werden die hochgetemperten Silberfilme Sauerstoffdrucken von 10^{-2} Pa ausgesetzt, beobachten wir eine starke Streuung des Adsorptionsverhaltens. Bei Messungen am Silberfilm Ag-20 finden wir $\delta\Delta = 0.15^\circ$ und $\delta\psi = 0.1^\circ$ ($T = 473$ K). Die $\delta\Delta$ -Werte sind kleiner als die bei Raumtemperatur beobachteten Winkeländerungen ($\delta\Delta > 0.6^\circ$). Wir schließen daraus, daß am Film nur wenig Sauerstoff adsorbiert wird. Die Ursache für die geringe Haftwahrscheinlichkeit des Sauerstoffs an der Filmoberfläche vermuten wir in der ausgeprägten (111)-Orientierung der Kristallite. Albers et al. /18/ finden einen Haftkoeffizienten von $3 \cdot 10^{-5}$ ($\delta\Delta = 0.04^\circ$), wenn Sauerstoff an einer Ag(111)-Einkristalloberfläche adsorbiert.

Bei der Mehrheit der Filme beobachten wir allerdings stärkere Änderungen der ellipsometrischen Winkel Δ und ψ . $\delta\Delta$ ist meist negativ. In Abbildung 61 und Abbildung 62 sind jeweils zwei Extremfälle der Meßkurven bei den Wellenlängen $\lambda = 632.8$ nm bzw. $\lambda = 1152$ nm aufgetragen. Wir erkennen deutlich negative $\delta\Delta$ -Werte, die teilweise -4° erreichen. $\delta\psi$ scheint sowohl von der Wellenlänge als auch von der Schichtdicke abzuhängen.

Die Abhängigkeit der ellipsometrischen Winkel von der Meßtemperatur bei vorgegebenem Sauerstoffdruck ($p = 4.8 \cdot 10^{-2}$ Pa) veranschaulicht Abbildung 63. Wir erkennen, daß die Adsorption bei höheren Temperaturen begünstigt ist. Jeder Meßpunkt wurde erst aufgenommen, nachdem sich das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hatte.

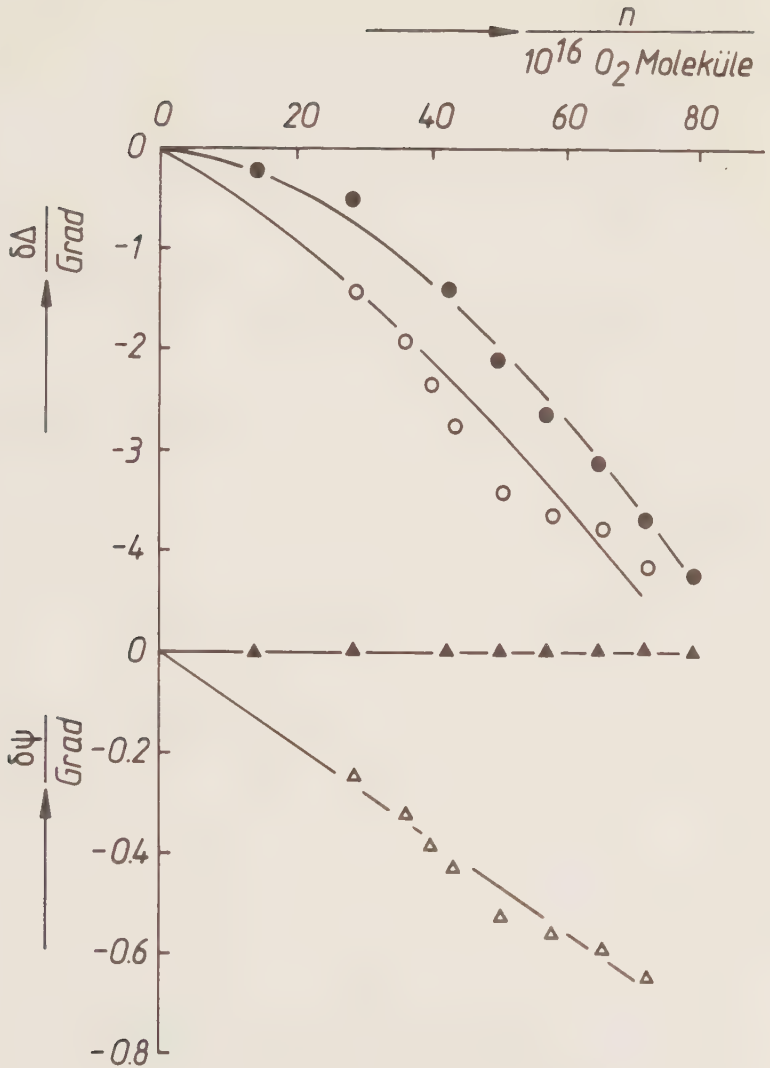


Abb. 61 Änderung der ellipsometrischen Winkel bei der Belegung der Silberfilme Ag-15 (o) und Ag-16 (●) mit Sauerstoff bei 473 K ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$).

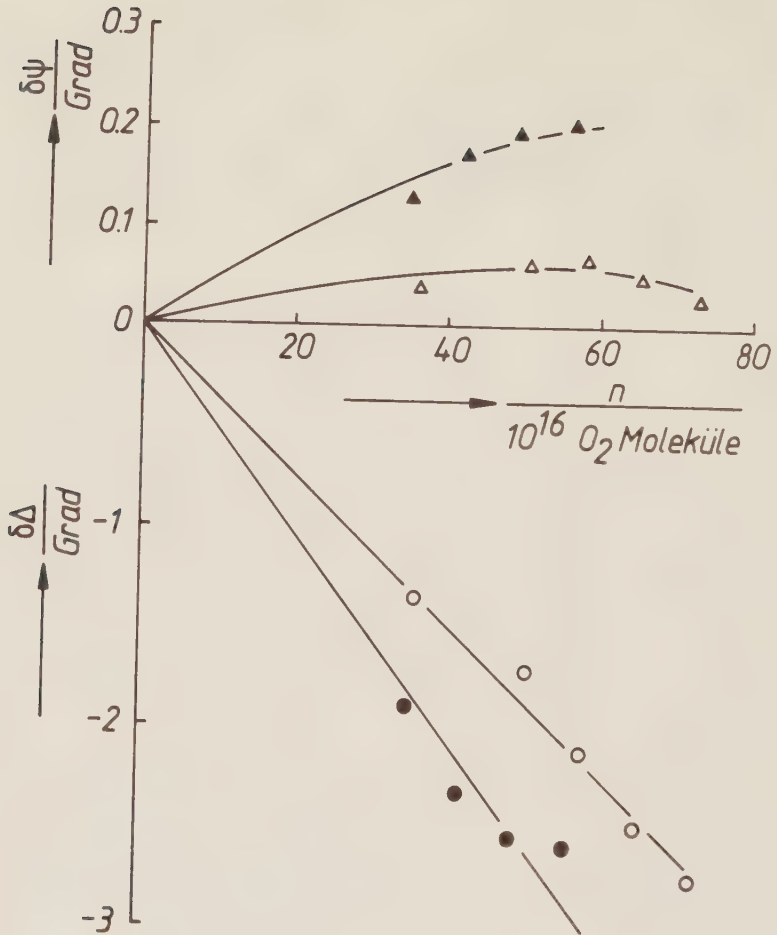


Abb. 62 Änderung der ellipsometrischen Winkel bei der Belegung der Silberfilme Ag-23 (o) und Ag-24 (•) mit Sauerstoff bei 473 K ($\lambda = 1152 \text{ nm}$).

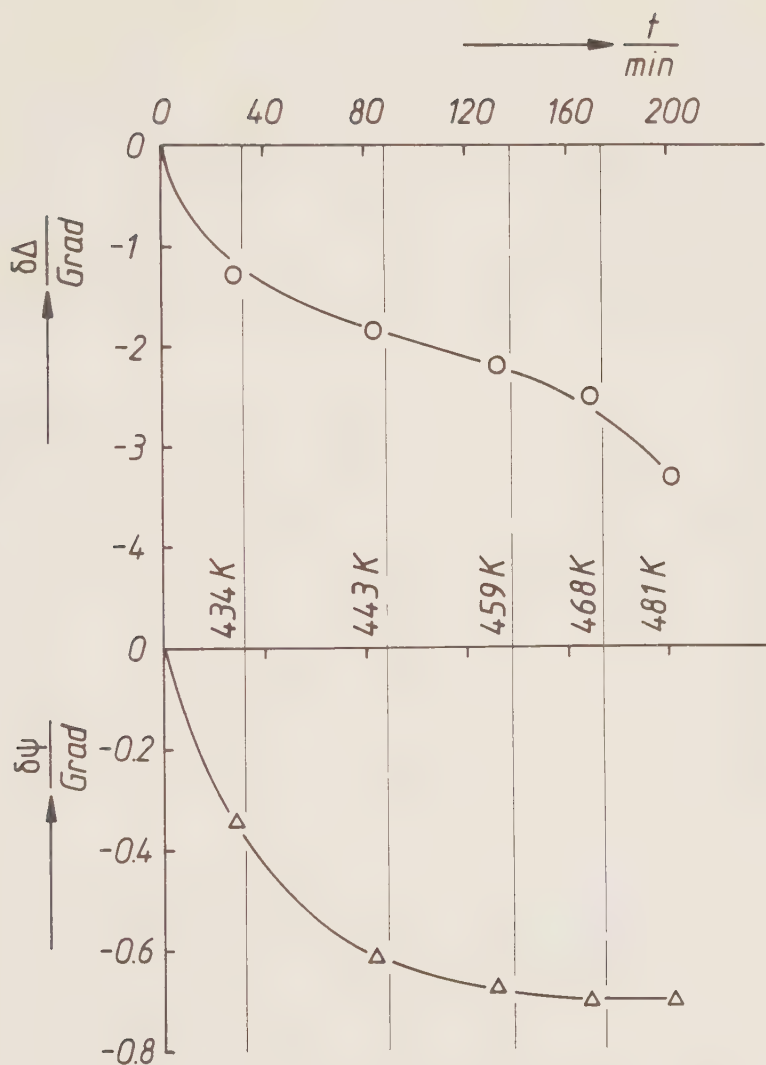


Abb. 63 Änderung der ellipsometrischen Winkel bei einer Temperaturerhöhung ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$, $n(\text{O}_2) \approx 60 \cdot 10^{16} \text{ Moleküle}$, $p = 4.8 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$).

Die Sauerstoffadsorption unterliegt, besonders bei kleinen Belegungen, einer ausgeprägten Kinetik. Für das Beispiel der ersten Gaszugabe wurde diese Kinetik für den Film Ag-18 aufgezeichnet. In Abbildung 64 ist die durchgelassene Lichtintensität bei einer festen Winkelposition von Kompensator und Analysator logarithmisch gegen die Zeit aufgetragen. Der Adsorptionsprozeß gehorcht einer Reaktion erster Ordnung, wobei aber offensichtlich zwei unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten ($k_1 = 0.0142/\text{min}$, $k_2 = 0.0036/\text{min}$) eine Rolle spielen. Wir vermuten, daß ein aktivierter Prozeß vorliegt, der zwei Adsorptionszustände umfaßt. Diese können durchaus zu verschiedenen "Reaktionsprodukten" an der Silberoberfläche führen. Es ist denkbar, daß sowohl die Aktivierungsenergie als auch die Adsorptionszustände von der Oberflächenbeschaffenheit der Metallpartikel abhängen.

Aussagen über die Wechselwirkung von Ethylen mit Sauerstoff bei Probertemperaturen von 473 K können nicht gemacht werden. Die Meßdaten sind nicht reproduzierbar. Offensichtlich sind die Änderungen der ellipsometrischen Winkel $\delta\Delta$ und $\delta\psi$ bei der Einwirkung von Ethylen kleiner als die Streubreite der Winkel Δ und ψ aufgrund der instabilen Filmstruktur. Aus dem gleichen Grunde scheitert eine detaillierte Interpretation der Meßergebnisse, wenn der Film bei 473 K mit Sauerstoff vorbelegt wird und die Ethylenzugaben bei Raumtemperatur erfolgen.

Wird der koagulierte Silberfilm bei Raumtemperatur mit Sauerstoff vorbelegt, erhalten wir das in Abbildung 65 gezeigte Bild. $\delta\Delta_{\text{max}}$ beträgt etwa -0.5° . Bei den Ethylenzugaben werden dann positive $\delta\Delta$ -Werte beobachtet. Die $\delta\Delta$ -Meßkurve verläuft also genau entgegengesetzt zum Fall planparalleler Silberoberflächen (vgl. Abbildung 49). Die Deutung kann dementsprechend vollkommen analog zum Abschnitt 5.4.2. erfolgen.

Bei getemperten Goldfilmen beobachten wir im Temperaturbereich von 423 K bis 473 K keine Veränderungen der Filmstruktur und damit eine gute Konstanz der optischen Eigenschaften. In Abbildung 66 sind die Änderungen der ellipsometrischen Winkel $\delta\Delta$ und $\delta\psi$ für die Adsorption von Sauerstoff und für die Koadsorption von Ethylen aufgetragen. Die Sättigungswerte für $\delta\Delta$ liegen im Fall der Sauerstoffadsorption bei 0.08° , während sich das Amplitudenverhältnis nicht merklich ändert ($\delta\psi \leq 0$). Der Widerstand nimmt um 0.5 % zu. Die Änderung des Phasenwinkels ist damit bei 473 K größer als bei 295 K ($\delta\Delta_{\text{max}} = 0.02^\circ$). Bei höheren Temperaturen nimmt die Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Gold offensichtlich zu (vgl. /184/). Möglicherweise diffundieren während des Tem-



Abb. 64 Kinetik der Sauerstoffadsorption am koagulierten Silberfilm, gemessen an der durchgelassenen Lichtintensität I bei fester Kompensator- und Analysatorstellung ($T = 434 \text{ K}$).

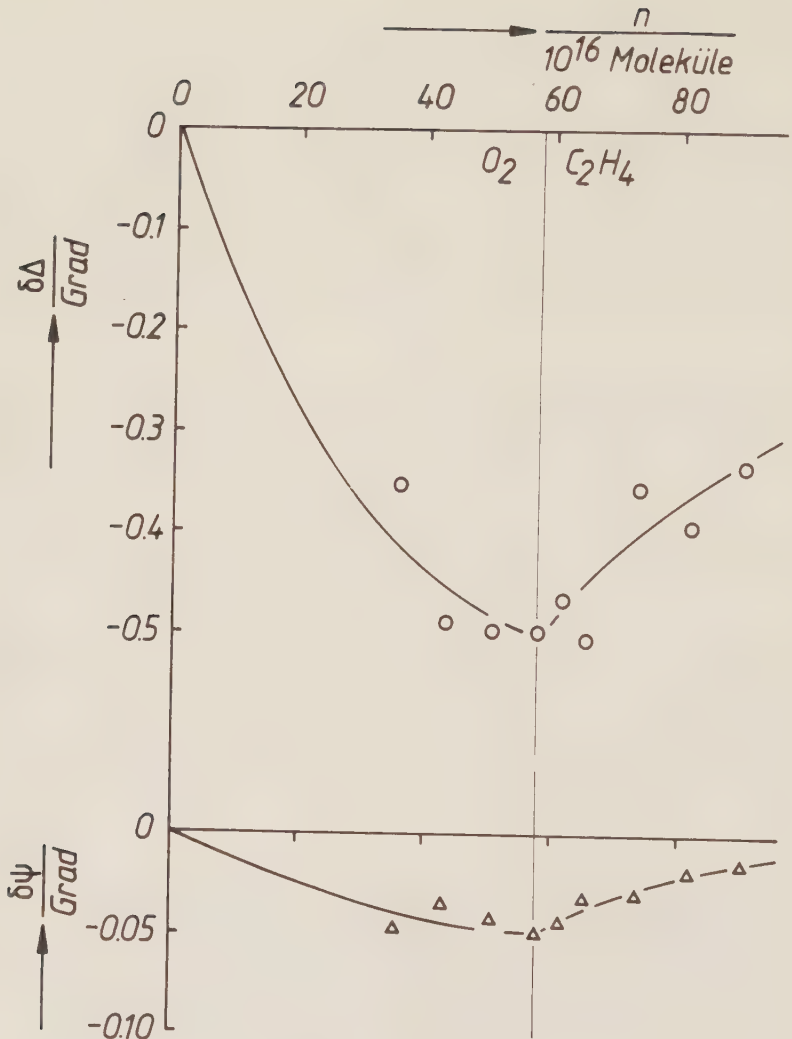


Abb. 65 Änderung der ellipsometrischen Winkel bei der Belegung des Silberfilms Ag-25 mit Sauerstoff und anschließender Zugabe von Ethylen bei 295 K ($\lambda = 1152$ nm).

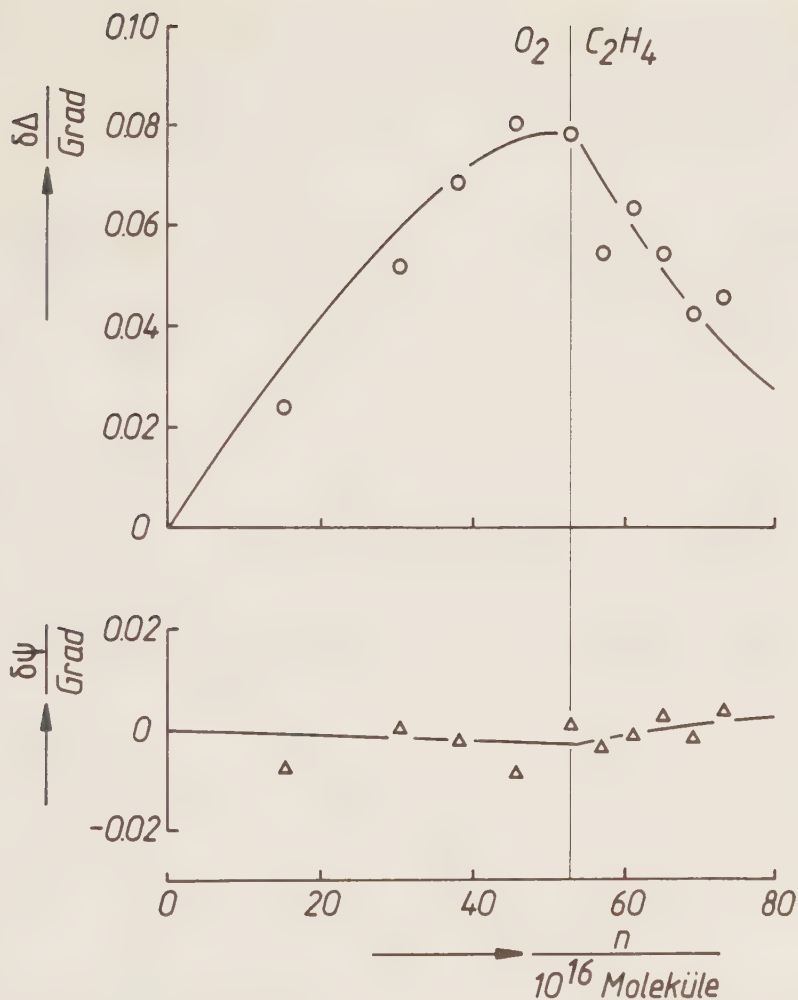


Abb. 66 Änderung der ellipsometrischen Winkel bei der Belegung des Goldfilms Au-14 mit Sauerstoff und anschließender Zugabe von Ethylen bei 473 K ($\lambda = 1152$ nm).

perungsvorgangs Fremdatome (z. B. Calcium /185/) an die Oberfläche, die zunächst den Sauerstoff binden; durch Oberflächendiffusion könnte der Sauerstoff dann an die eigentlichen Adsorptionsplätze gelangen. Der Verlauf der Meßkurven, insbesondere $\delta\psi$, deutet auf eine mit der Goldoberfläche nur schwach wechselwirkende Sauerstoffspezies hin.

Wird nach einer Vorbelegung der Goldfilme mit Sauerstoff schließlich Ethylen zugegeben, nimmt der Phasenwinkel $\delta\Delta$ um mehr als 0.04° ab (vgl. Abbildung 66). $\delta\psi$ bleibt nahezu konstant. Eine Wechselwirkung zwischen adsorbiertem Sauerstoff und koadsorbiertem Ethylen scheint ebenso möglich wie eine Reaktion zwischen adsorbiertem Sauerstoff und Ethylen, das sich in der Gasphase befindet.

5.6.3.2. Deutung der negativen Werte des Phasenwinkels $\delta\Delta$

Wir wollen in diesem Abschnitt noch etwas näher auf die Meßergebnisse der Sauerstoffadsorption an koagulierten Silberfilmen eingehen und uns insbesondere mit dem ungewöhnlichen Verlauf der $\delta\Delta$ -Meßkurve beschäftigen. In unserem Schichtenmodell werden wir die zweiphasige Metallschicht (Metall/Vakuum) durch eine Schicht der Zusammensetzung Metall/"Sauerstoff"/Vakuum schrittweise ersetzen. Die "Sauerstoffbelegung" kann durch den zusätzlichen Füllfaktor f_s festgelegt werden. Dabei gilt stets

$$f_m + f_s + f_v = 1. \quad (94)$$

Im folgenden wollen wir drei Adsorptionszustände des Sauerstoffs diskutieren:

- 1) Sauerstoff in den "voids"
- 2) Sauerstoff als Ag_2O
- 3) Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen der Metallinseln.

Die mehrphasige Schicht soll durch das Maxwell-Garnett-Modell (Gleichung (92)) beschrieben werden.

Unseren Rechnungen liegen die für den unbelegten Silberfilm Ag-15 erhaltenen effektiven Depolarisationsfaktoren ($L_1^* = L_2^* = 0.22$, $L_3^* = 0.56$) zugrunde. Für $f_m = 0.35$ erhalten wir das in Abbildung 67 gezeigte Bild, wenn die "voids" schrittweise (f_θ) mit Sauerstoff ($\epsilon_s = -2.0 - 3.0i$) belegt werden. Die Meßdaten

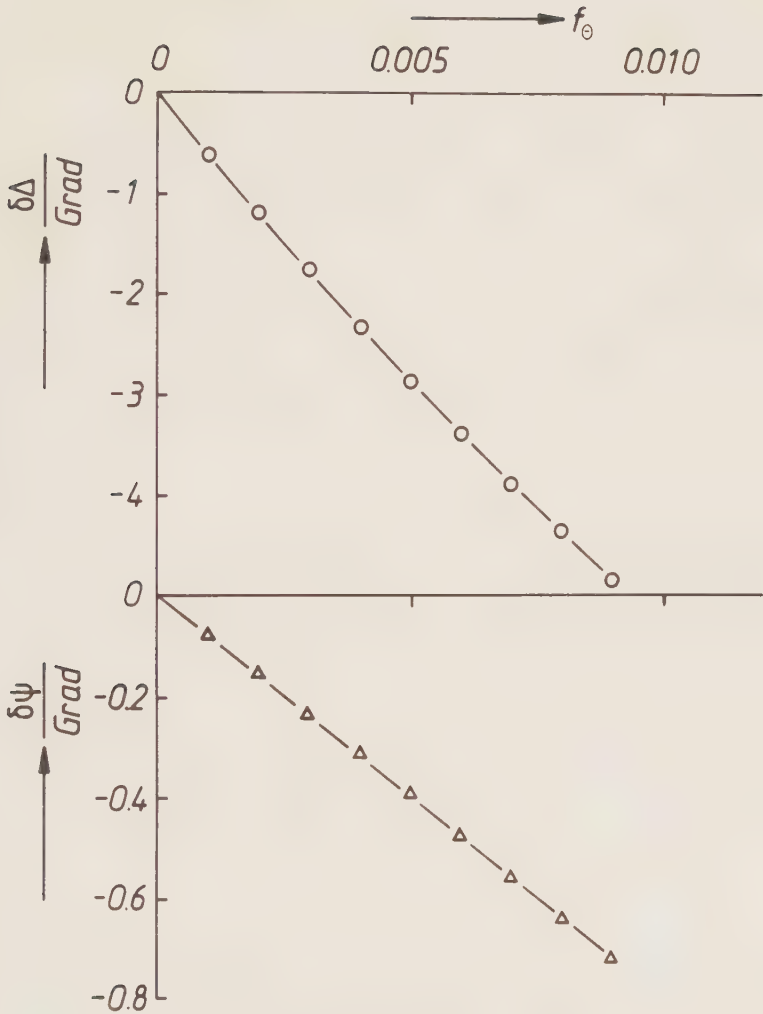


Abb. 67 Änderung der ellipsometrischen Winkel bei der Belegung von "voids" mit Sauerstoff (nach dem MG-I-Modell).

$\epsilon_s = -2.0 - 3.0i$, $f_m = 0.35$, $L_1^* = L_2^* = 0.22$, $L_3^* = 0.56$.

(vgl. Abbildung 61) lassen sich zufriedenstellend deuten, wenn wir wiederum eine "oblate"-Struktur der Metallinseln voraussetzen. Da Sauerstoff nur an der Oberfläche der Metallinseln adsorbiert wird, ist der Belegungsgrad von $f_{\Theta} \approx 0.009$ verständlich.

Als Folge der starken Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Silber wird in der Literatur /18,87,176/ häufig die Bildung von Oxidphasen diskutiert. Das gilt insbesondere für hohe Temperaturen. Der Oxidationsvorgang wird rechnerisch durch Einsetzen von $f_s = f(\text{Ag}_2\text{O})$ in Gleichung (94) beschrieben, was zu $f_m = 1 - f_v - f(\text{Ag}_2\text{O})$ führt. Dabei werden für die Dielektrizitätskonstanten folgende Zahlenwerte zugrunde gelegt: $\epsilon_{\text{Ag}} = -19.5 - 0.45i$, $\epsilon(\text{Ag}_2\text{O}) = 4.6 - 1.2i$ /128/. Eine besonders gute Anpassung der Meßdaten (Ag-15) ist zu beobachten, wenn wir $f_v = 0.60$ und $L_1^* = L_2^* = 0.22$ und $L_3^* = 0.56$ wählen (Abbildung 68). Für den reinen Film wurde $f_v = 0.59$ in ausgezeichneter Übereinstimmung mit diesen Daten bestimmt. Ein Durchoxidieren des Silberfilms ist mit Sicherheit auszuschließen ($f_{\Theta} \approx 0.032$!).

Eine weitere, bei hohen Temperaturen auftretende Sauerstoffspezies wird in der Literatur /131,144,211/ als "sub-surface"-Sauerstoff beschrieben. Chemisorbierter Sauerstoff soll dabei unter die Metalloberfläche bzw. ins Innere des kompakten Metalls diffundieren. Die Diffusion ist aktiviert und findet nur bei höheren Temperaturen statt. Der Sauerstoff soll im Metallgitter an Fehlstellen oder direkt unterhalb der äußersten Silberatomlage lokalisiert sein /131/.

Wir wollen annehmen, daß "sub-surface"-Sauerstoff an Zwischengitterplätzen im sonst homogenen Metall gebunden ist. Mit dem Einbau von Sauerstoff wird die Brechzahl n für Silber verändert. Diese kann nach der Beziehung /111/

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{n_m^2-1}{n_m^2+2} + f_{\Theta} \frac{n_s^2-1}{n_s^2+2} \quad (95)$$

berechnet werden. n_m ist die komplexe Brechzahl des kompakten Metalls ($n_m^2 = -19.5 - 0.45i$), n_s die Brechzahl des "sub-surface"-Sauerstoffs. f_{Θ} gibt den im Metall gelösten Sauerstoff in Atomprozenten an.

Wir haben sowohl für reelle ($\epsilon_s = 1.6$) wie komplexe ($\epsilon_s = -2.0 - 3.0i$) dielektrische Funktionen die Belegungsabhängigkeit der ellipsometrischen Winkel $\delta\Delta$

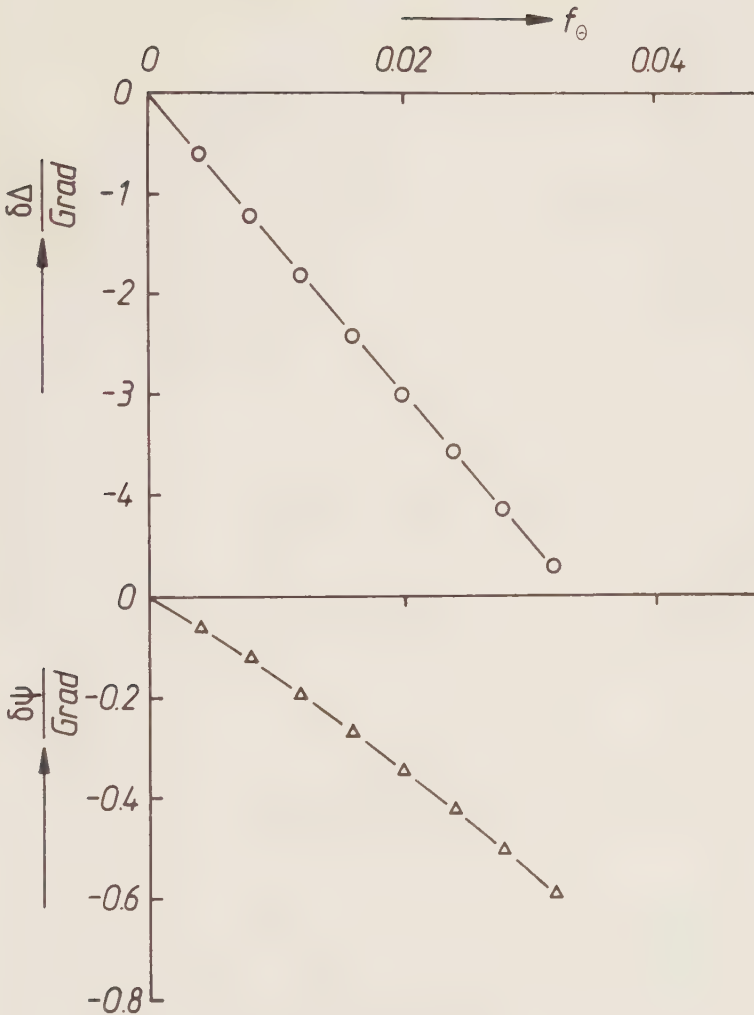


Abb. 68 Änderung der ellipsometrischen Winkel bei einer Oxidation des Silbers ($\epsilon_{\text{Ag}} = -19.5 - 0.45i$) zu Silberoxid ($\epsilon(\text{Ag}_2\text{O}) = 4.6 - 1.2i$) (nach dem MG-I-Modell).

$$f_v = 0.60, L_1^* = L_2^* = 0.22, L_3^* = 0.56.$$

und $\delta\psi$ simuliert (Abbildung 69 und 70). Wir erhalten $L_1^* = L_2^* = 0.22$ und $L_3^* = 0.56$, $f_v = 0.59$ bzw. 0.65 und $f_0 \approx 0.08$ bzw. 0.016 . Wegen der Vielzahl der möglichen Parameter können die optischen Eigenschaften des "sub-surface"-Sauerstoffs allerdings nicht sehr genau beschrieben werden.

Unsere Computersimulationen zeigen, daß alle drei aufgeführten Sauerstoffmodelle die Meßergebnisse hinreichend beschreiben können. "sub-surface"-Sauerstoff führt im Regelfall zu einer Aufweitung des Metallgitters, bis schließlich Silberoxid ($a(\text{Ag}_2\text{O}) \approx 0.473 \text{ nm} / 144/$) vorliegt. "sub-surface"-Sauerstoff sollte damit in unserem Schichtenmodell durch Ag_2O hinreichend beschrieben werden können. Zudem wird die Meinung vertreten /131/, daß "sub-surface"-Sauerstoff nur bei hohen Drücken ($p = 10^3 \text{ Pa}$) im Metallgitter vorliegt. Wir arbeiten dagegen bei Maximaldrücken von 10^{-2} Pa . Deshalb ist die Existenz von "sub-surface"-Sauerstoff auf unseren Silberfilmen ungewiß.

Die Bildung eines Silberoxids oder einer silberoxidähnlichen Oberflächenstruktur wird ebenfalls in der Literatur diskutiert. Rovida et al. /15/ finden bei Drücken oberhalb von 10^{-1} Pa und Temperaturen von 473 K auf $\text{Ag}(111)$ -Einkristalloberflächen eine (4×4) -Überstruktur. Sie vermuten, daß ein neues Atomgitter aus der (111) -Fläche und Silber- und Sauerstoffatomen aufgebaut wird. Die Silber- und Sauerstoffatome sollen dabei analog einer (111) -Fläche des Silberoxids Ag_2O angeordnet sein. Die Autoren sprechen deshalb von einem "zweidimensionalen" Silberoxid.

Die Adsorption von atomarem Sauerstoff in den "voids" ist ebenso möglich, zumal auch bei Raumtemperatur negative Winkeländerungen $\delta\Delta$ gefunden werden. Hier kann die Bildung eines Silberoxids weitgehend ausgeschlossen werden.

5.7. Ellipsometrische Untersuchungen an kalt aufgedampften Silberfilmen

Bei 77 K aufgedampfte Silberfilme weisen eine poröse Struktur auf. Eickmans et al. /139/ finden bei -4.2 eV zusätzliche elektronische Zustände, die an Oberflächendefekten lokalisiert sind. Bei 140 K zugegebener Sauerstoff soll nur an diesen Defekten adsorbieren. Im Ramanspektrum treten verstärkt Banden auf, die Molekülschwingungen des Sauerstoffs zugeordnet werden /140/ (SERS-Effekt). Wir erwarten ebenso große Änderungen der ellipsometrischen Winkel $\delta\Delta$ und $\delta\psi$, wenn Sauerstoff an kalt aufgedampften Silberfilmen adsorbiert wird.

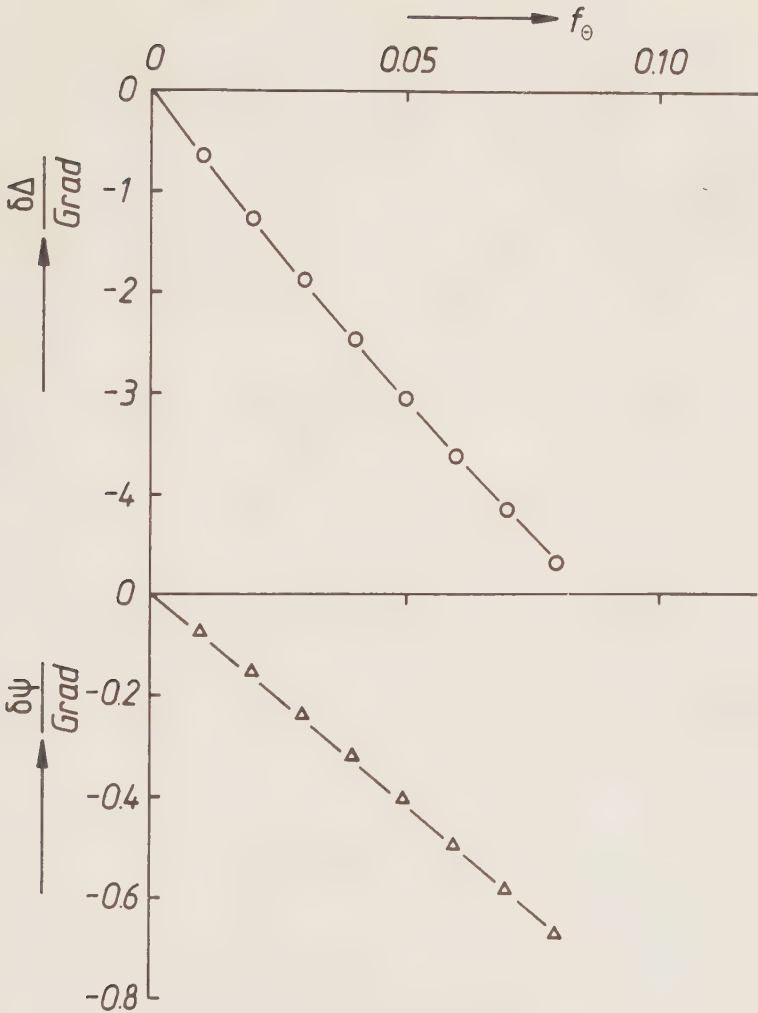


Abb. 69 Änderung der ellipsometrischen Winkel bei der Belegung von Zwischengitterplätzen des Silbers mit Sauerstoff (nach dem MG-I-Modell).

$$\epsilon_s = 1.6, f_v = 0.59, L_1^* = L_2^* = 0.22, L_3^* = 0.56.$$

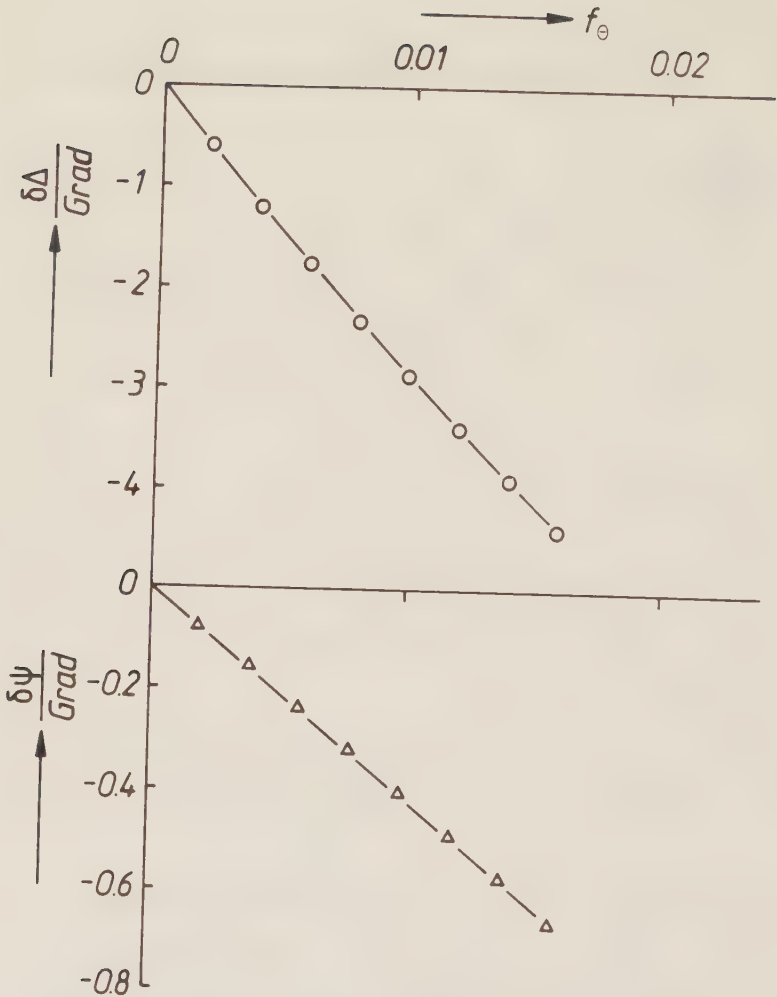


Abb. 70 Änderung der ellipsometrischen Winkel bei der Belegung von Zwischengitterplätzen des Silbers mit Sauerstoff (nach dem MG-I-Modell).

$$\epsilon_s = -2.0 - 3.0i, f_v = 0.65, L_1^* = L_2^* = 0.22, L_3^* = 0.56.$$

5.7.1. Die reinen Filme

Die Filme wurden bei einer Probestemperatur von 77 K und einem Restgasdruck von $5 \cdot 10^{-7}$ Pa aufgedampft. Die Aufdampfgeschwindigkeit betrug 4 nm/min.

In Tabelle 11 sind die wichtigsten Meßdaten zusammengestellt. Die Dielektrizitätskonstanten wurden unter der Annahme einer homogenen Schicht aus den Meßgrößen Δ_{exp} und ψ_{exp} berechnet. Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktionen nehmen im Vergleich zu den Dielektrizitätskonstanten homogener Filme zu. Die "rauen" Eigenschaften der Filme spiegeln sich in den hohen spezifischen Widerständen wider (vgl. Tabelle 12 in Anhang 7.1.).

Tabelle 11 Optische Meßgrößen von kalt aufgedampften Silberfilmen

Film Nr.	Ag-26	Ag-27
λ/nm	632.8	1152.0
d/nm	75	69
$\Delta_{\text{exp}}/\text{Grad}$	79.48	112.25
$\psi_{\text{exp}}/\text{Grad}$	38.02	40.02
ϵ	-6.8-3.9i	-26.2-8.5i

Um die heterogene Struktur der Filme zu erfassen, haben wir das EMA-Modell und das MG-II-Modell (Gleichung (53)) getestet und damit effektive Schichtdicken und effektive Dielektrizitätskonstanten bestimmt. Wieder zeigte sich, daß eine ausreichende Anpassung an die experimentellen Daten nur durch geeignete Wahl der Depolarisationsfaktoren gelingt.

5.7.2. Die Wechselwirkung von Sauerstoff und Ethylen mit den Filmen

An kalt aufgedampften Silberfilmen wird erheblich mehr Sauerstoff adsorbiert als an Filmen, die zuvor bei Raumtemperatur getempert worden sind. Ein merklicher Druckanstieg ($p > 10^{-3}$ Pa) wird erst nach mehreren Gaszugaben von insgesamt $5 \cdot 10^{17}$ Molekülen Sauerstoff beobachtet. In Abbildung 71 und Abbildung 72 sind die Änderungen der ellipsometrischen Winkel $\delta\Delta$ und $\delta\psi$ sowie die relative Widerstandszunahme $\delta R/R$ gegen die zugegebenen Sauerstoff- bzw. Ethylenmengen aufgetragen. Bei der Wellenlänge $\lambda = 632.8$ nm finden wir für die Sauerstoffbelegung $\delta\Delta_{\max} \approx 0.6^\circ$ und $\delta\psi_{\max} = 1.5^\circ$. Bei Messungen im Nahen Infrarot ($\lambda = 1152$ nm) finden wir Änderungen von $\delta\Delta_{\max} \approx 1.3^\circ$ und $\delta\psi_{\max} = 0.86^\circ$. In beiden Meßreihen ändert sich damit besonders der Winkel ψ des Amplitudenverhältnisses. Wir glauben deshalb, daß Sauerstoff u. a. in die Kanäle und Poren des Silberfilms diffundiert, um dort - neben der Oberflächenadsorption - zu absorbieren.

Die Widerstandszunahme beträgt 12.5 %. Da der spezifische Widerstand der reinen Filme relativ hoch liegt, ist damit auch die absolute Widerstandszunahme sehr groß. Bei einem Eindringen des Sauerstoffs in Kanäle und Poren überrascht dies nicht /64/.

Geben wir Ethylen auf die mit Sauerstoff vorbelegten Filme, finden wir keine Widerstandsänderung, obwohl besonders bei höheren Ethylen drücken $\delta\psi$ zunimmt. Das deutet darauf hin, daß auch Ethylen im Metallverband absorbiert wird. Die Phase ändert sich um $\delta\Delta \approx 0.2^\circ$ ($\lambda = 632.8$ nm) bzw. $\delta\Delta \approx 0.6^\circ$ ($\lambda = 1152$ nm). Eine Wechselwirkung mit dem Sauerstoff findet praktisch nicht statt.

Ein Vergleich der beiden Meßreihen (Abbildung 71 und 72) zeigt uns, daß die Wellenlängenabhängigkeit nicht sehr ausgeprägt ist. Gewisse Unterschiede in beiden Abbildungen können durchaus auch Abweichungen in der Filmstruktur zugeordnet werden.

5.7.3. Deutung der Meßergebnisse

Auch die Gasabsorption in den Hohlräumen der Silberfilme können wir mit Hilfe des erweiterten EMA-Modells (Gleichung (89)) simulieren. Die maximalen Änderungen der ellipsometrischen Winkel sind dann im wesentlichen vom Volumenanteil der



Abb. 71 Änderung der ellipsometrischen Winkel und des Widerstandes bei der Sauerstoffadsorption und Koadsorption von Ethylen am Silberfilm Ag-26 bei 77 K (aufgedampft bei 77 K, $\lambda = 632.8 \text{ nm}$).

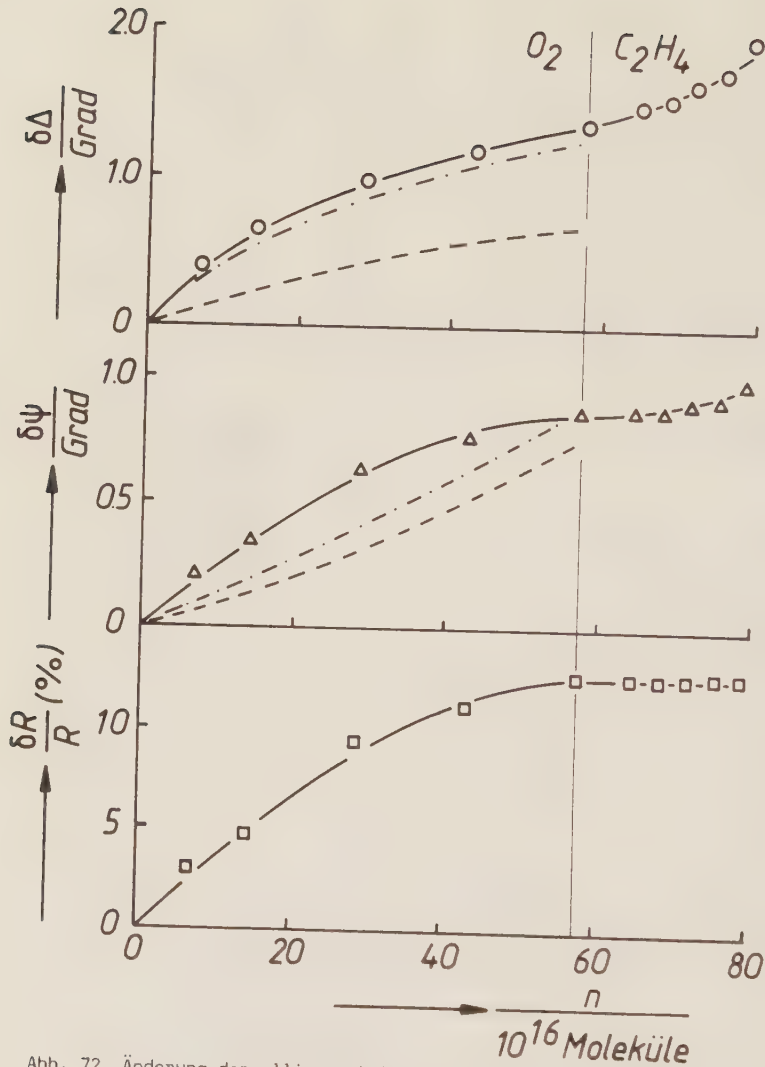


Abb. 72 Änderung der ellipsometrischen Winkel und des Widerstandes bei der Sauerstoffadsorption und Koadsorption von Ethylen am Silberfilm Ag-27 bei 77 K (aufgedampft bei 77 K, $\lambda = 1152$ nm).
 --- $\epsilon_{\text{abs}} = 2.0 - 2.5i$ ($f_0 = 0.5$), --- plus $\epsilon_{\text{ads}} = -2.0 - 4.0i$.

Hohlräume f_v abhängig. Im günstigsten Falle werden sämtliche Poren und Kanäle mit Gas gefüllt. Positive Änderungen $\delta\Delta$ und $\delta\psi$ lassen sich nur erklären, wenn der im Metall absorbierte Sauerstoff durch eine komplexe dielektrische Funktion mit positiver Polarisierung beschrieben wird. Abbildung 73 zeigt ein typisches Rechenbeispiel für $\epsilon_{\text{abs}} = 2.7 - 2.0i$. Bei negativer Polarisierung oder fehlender Absorption (reelle Dielektrizitätskonstante) ist eine Angleichung in dem angegebenen Füllfaktorbereich unmöglich.

Die Angleichung der Theorie an die Meßkurven der Abbildungen 71 und 72 erfordert zusätzlich die Berücksichtigung des an der Oberfläche adsorbierten Sauerstoffs. Für das in Abbildung 72 gezeigte Beispiel gelingt die Anpassung unter Einbeziehung der Meßergebnisse der Abbildung 35, und wir erhalten $\epsilon_{\text{abs}} = 2.0 - 2.5i$ ($\lambda = 1152 \text{ nm}$). Die Ergebnisse sind allerdings nicht überzubewerten, da keine detaillierten Angaben zum Belegungsgrad der Filme gemacht werden können. In unseren Rechnungen haben wir einen linearen Zusammenhang zwischen Gasbelegung und den zugegebenen Gasmengen vorausgesetzt. Bei aller Vorsicht können wir aber wohl doch die folgenden Schlußfolgerungen ziehen. Im Metallvolumen adsorbierter Sauerstoff bewirkt die beobachteten hohen Werte für $\delta\psi$, andererseits trägt er nur wenig zu $\delta\Delta$ bei, insbesondere wenn wir im roten Spektralbereich messen. Hier muß also die Adsorptionsschicht an der Oberfläche nach wie vor eine wichtige Rolle spielen. So werden die zu den Chemisorptionsexperimenten an glatten Filmen vergleichbaren Änderungen $\delta\Delta / 212$ verständlich, obwohl an bei 77 K aufgedampften Silberfilmen (bei gleichen Gaszugaben) mehr Sauerstoff adsorbiert (absorbiert) wird als an getemperten Silberfilmen.



Abb. 73 Änderung der ellipsometrischen Winkel bei der vollständigen Belegung von Hohlräumen in porösem Silber mit Sauerstoff (nach dem EMA-Modell).
 $\lambda = 1152 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{abs}} = 2.7 - 2.0i$.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden dünne Silber- und Goldschichten auf einen optisch planen Glasträger unter UHV-Bedingungen aufgedampft. Es wurden die optischen Konstanten der reinen Metallfilme und der Einfluß der Sauerstoff- und Ethylenadsorption auf die optischen Eigenschaften der Filme gemessen. Zusätzlich wurden Widerstandsmessungen an den gleichen Filmen durchgeführt. Die Meßpunkte wurden bei Temperaturen von 77 K, 295 K und 473 K sowie Gasdrucken von 10^{-8} bis 10^{-1} Pa aufgenommen. Als Lichtquellen wurden Laser mit den Wellenlängen von 632.8 und 1152 nm verwendet. Da bei diesen Wellenlängen Änderungen von elektronischen Zuständen im Metall aufgrund optischer Anregungen nahezu auszuschließen sind, können die Änderungen der ellipsometrischen Winkel $\delta\Delta$ und $\delta\psi$ bei den Gaszugaben Überwiegend als reine Adsorptionseffekte gedeutet werden. Mit der Einführung der Lock-In-Meßtechnik konnte die Meßgenauigkeit gegenüber früheren Arbeiten weiter gesteigert werden. Azimut β und Elliptizität ϵ wurden auf der Basis eines rechnergestützten Verfahrens mit einer Genauigkeit besser als $5/1000^\circ$ bestimmt.

Die optischen Konstanten der polykristallinen Silber- und Goldfilme weichen teilweise von den Literaturwerten ab. Die aus Leitfähigkeitsmessungen erhaltenen Drude'schen Werte der Dielektrizitätskonstanten stimmen bei den Silberfilmen gut mit den ellipsometrisch bestimmten dielektrischen Funktionen überein. Bei den getemperten Goldfilmen muß eine zusätzliche diffuse Streuung der Leitungselektronen und damit ein Korrekturterm für die optischen Konstanten im Bereich des anomalen Skineffekts berücksichtigt werden.

Die beobachtete Streubreite der optischen Konstanten können wir deuten, wenn wir Oberflächenrauigkeiten auf den polykristallinen Filmen annehmen. Einen unmittelbaren Hinweis darauf liefern elektronenmikroskopische Aufnahmen. Die optischen Eigenschaften der Rauigkeitsschichten können mit Hilfe von EMT-Modellen (Bruggeman, Maxwell-Garnett) beschrieben werden.

Sauerstoff wird am Silber bei 77 K Überwiegend molekular, bei 295 K atomar gebunden. In beiden Fällen führt die Adsorption zu positiven Änderungen der ellipsometrischen Winkel $\delta\Delta$ und $\delta\psi$. Die Widerstandszunahme ist von der Filmstruktur abhängig und beträgt 7 bis 13 %. Die positiven $\delta\psi$ -Werte können gedeutet werden, wenn die optischen Eigenschaften der Sauerstoffschicht durch komplexe dielektrische Funktionen beschrieben werden. Große Widerstandsänderungen führen

dazu, daß die Winkeländerung $\delta\psi$ des Amplitudenverhältnisses zum Teil durch die zusätzliche Streuung der Leitungselektronen an der gasbedeckten Metalloberfläche bestimmt wird. Für Sauerstoff erhalten wir dielektrische Funktionen von $\epsilon = -2.0 - 4.0i$ (77 K) und $\epsilon = -2.7(\pm 0.1) - 4.3(\pm 0.8)i$ (295 K) bei der Wellenlänge $\lambda = 1152$ nm. Um die Meßergebnisse bei der Wellenlänge $\lambda = 632.8$ nm deuten zu können, muß eine vom Bedeckungsgrad abhängige Übergangsschicht an der Metalloberfläche angenommen werden. Negative Polarisationen können wir verstehen, wenn resonante Bindungsanteile in der Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Silber berücksichtigt werden (Bennett-Penn-Theorie).

Ethylen wird an reinen Silberfilmen nur bei 77 K merklich adsorbiert. Bei Raumtemperatur beobachten wir nur eine minimale Adsorption im Fall sehr rauher Oberflächen. Die optischen Eigenschaften der Ethylenadsorptionsschicht ($\epsilon = 1.9 - 0.2i$) unterscheiden sich nur wenig von den optischen Eigenschaften des "freien" Ethylens ($\epsilon = 1.94$). Das atypische Verhalten der ellipsometrischen Winkel $\delta\Delta$ und $\delta\psi$ bei kleinen Belegungsgraden wird darauf zurückgeführt, daß Ethylenmoleküle zunächst in sogenannten "voids" auf der Silberoberfläche adsorbieren. Dabei wird eine Übergangsschicht induziert, die mit Hilfe eines erweiterten EMA-Modells beschrieben werden kann. Ethylen ist an Silberoberflächen physisorbiert. Es findet ein Elektronentransfer vom Ethylenmolekül zum Silber statt.

In weiteren Experimenten haben wir bei 77 K Ethylen an sauerstoffvorbelegten Silberfilmen koadsorbiert. Die Ethylenmoleküle werden dann an Oberflächenplätzen adsorbiert, die aufgrund der Wechselwirkung mit dem Sauerstoff positiv geladen sind. Die verstärkte Ladungsverschiebung spiegelt sich auch in den optischen Eigenschaften des Ethylens wider ($\epsilon = 4.6 - 1.4i$).

Bei Raumtemperatur wird eine Abnahme der Phase $\delta\Delta$ und des Widerstandes R beobachtet, wenn Ethylen auf sauerstoffvorbelegte Silberfilme gegeben wird. Wir vermuten, daß eine Reaktion zwischen atomarem Sauerstoff, der an der Silberoberfläche chemisorbiert ist, und Ethylen, das sich in der Gasphase befindet, stattfindet (Eley-Rideal-Mechanismus). Die Reaktionsprodukte können dabei teilweise an der Silberoberfläche adsorbiert bleiben. Die Bildung eines Ethylenoxids wird ausgeschlossen.

An Goldfilmen werden Sauerstoff und Ethylen bei 77 K merklich adsorbiert. Wir beobachten eine Widerstandszunahme von ein bzw. drei Prozent. Die Änderung

des Phasenwinkels $\delta\Delta$ beträgt im Fall der Sauerstoffadsorption 0.2^0 und im Fall der Ethylenadsorption nahezu 1^0 . Bei Raumtemperatur können wir nur minimale Änderungen der ellipsometrischen Winkel nachweisen. Ethylen ist offensichtlich an der Goldoberfläche stärker gebunden als Sauerstoff. Eine Wechselwirkung zwischen adsorbiertem Sauerstoff und koadsorbiertem Ethylen wird nicht festgestellt.

Ellipsometrische Untersuchungen zur Sauerstoffadsorption bei 473 K können nur an koagulierten Silberfilmen durchgeführt werden. Die optischen Eigenschaften dieser Filme werden mit Hilfe eines modifizierten Maxwell-Garnett-Modells beschrieben. Die ellipsoide Struktur der Metallinseln deutet sich in den elektronenmikroskopischen Bildern an; die berechneten Depolarisationsfaktoren weisen auf eine oblatenförmige Struktur hin. Die Sauerstoffeinwirkung führt in den meisten Fällen zu negativen Phasenwinkeln von $\delta\Delta = -4^0$. Möglicherweise liegt bei Temperaturen von 473 K und Sauerstoffdrücken von 10^{-1} Pa ein Oberflächenoxid vor. Ein Durchoxidieren der Silberinseln kann allerdings ausgeschlossen werden. Über die Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Ethylen kann wegen der nicht ausreichenden Stabilität der koagulierten Silberfilme keine Aussage gemacht werden.

Die Goldfilme koagulieren bei 473 K nicht. Die Filme sind thermodynamisch und kinetisch stabil genug, um kleinste Adsorptionseffekte beobachten zu können. Sauerstoff wird bei 473 K stärker adsorbiert als bei Raumtemperatur. Aufgrund des beobachteten Kurvenverlaufs der Phase $\delta\Delta$ halten wir eine Reaktion zwischen adsorbiertem Sauerstoff und angreifendem Ethylen für wahrscheinlich.

Bei 77 K aufgedampfte Silberfilme weisen eine hohe Fehlordnung der Kristallite auf. Bei der Belegung mit Sauerstoff werden große Änderungen des Winkels ψ des Amplitudenverhältnisses beobachtet. Wir glauben, daß hier Volumeneffekte bei der Gasadsorption von Sauerstoff und Ethylen eine dominierende Rolle^{*} spielen.

7. Anhang

7.1. Zusammenfassung der elektrischen Daten der Filme

In Tabelle 12 sind alle spezifischen Widerstände der hier untersuchten Silber- und Goldfilme zusammengefaßt. Die Widerstände R wurden mit Hilfe der Vierpolmethode (vgl. Abschnitt 2.5.) bestimmt.

Zusätzlich sind die maximalen relativen Widerstandsänderungen $\delta\rho/\rho$ angegeben, die beobachtet werden, wenn Sauerstoff bzw. Ethylen an den Silber- bzw. Goldfilmen adsorbiert.

Tabelle 12

Film Nr.	$\frac{\rho_{295K}}{\mu\Omega\text{cm}}$	$\frac{\rho_{77K}}{\mu\Omega\text{cm}}$	$\delta\rho/\rho$	Gaszugabe	$\frac{\text{Meßtemperatur}}{K}$
Ag- 1	2.85		0.077	O ₂	295
Ag- 2	3.78		0.101	O ₂	295
Ag- 3	3.91		0.130	O ₂	295
Ag- 4	2.78		0.074	O ₂	295
Ag- 5	3.42		0.101	O ₂	295
Ag- 6	2.41		0.052	O ₂	295
Ag- 7	2.74	1.38	0.005	C ₂ H ₄	77
Ag- 8	3.05	1.60	0.005	C ₂ H ₄	77
Ag- 9	3.03		0.080	O ₂	295
Ag-10	2.54		0.057	O ₂	295
Ag-11	3.23		0.100	O ₂	295
Ag-12	3.36	1.94	0.132	O ₂	77
Ag-13	2.65	1.34	0.070	O ₂	77
Ag-14	2.56				
Ag-15	2.84				
Ag-16	3.58				
Ag-17	2.72				
Ag-18	2.65				
Ag-19	2.91				
Ag-20	3.29				

Tabelle 12 (Fortsetzung)

Film Nr.	$\frac{\rho}{\mu\Omega\text{cm}}$ ^{295K}	$\frac{\rho}{\mu\Omega\text{cm}}$ ^{77K}	$\delta\rho/\rho$	Gaszugabe	Meßtemperatur K
Ag-21	3.41				
Ag-22	3.19				
Ag-23	2.91				
Ag-24	2.91				
Ag-25	3.10				
Ag-26	8.40*		0.129	O ₂	77
Ag-27	8.43*		0.128	O ₂	77
Au- 1	3.82	1.97	0.015	O ₂	77
Au- 2	3.57	1.81	0.000	O ₂	77
Au- 3	3.96	2.28	0.000	O ₂	295
Au- 4	4.13	1.99	0.000	O ₂	77
Au- 5	3.01	1.25	0.029	C ₂ H ₄	77
Au- 6	2.78	1.17	0.046	C ₂ H ₄	77
Au- 7	5.26	2.70	-	-	-
Au- 8	2.65	1.13	0.010	C ₂ H ₄	77
Au- 9	4.42	2.31	0.005	O ₂	77
			0.021	C ₂ H ₄	77
Au-10	3.96	1.91	0.029	C ₂ H ₄	77
			0.001	O ₂	77
Au-11	5.32	3.12	0.022	C ₂ H ₄	77
			0.004	O ₂	77
Au-12	2.91	1.26	0.008	O ₂	77
Au-13	4.39		0.272**	O ₂	473
			0.132**	C ₂ H ₄	473
Au-14	3.04		0.005	O ₂	473
			0.000	C ₂ H ₄	473
Au-15	2.86		0.004	O ₂	77
			0.029	C ₂ H ₄	77

* Film bei 77 K aufgedampft

** Film teilweise aufgerissen

7.2. Computerprogramme

7.2.1. Programm "Para"

Das Programm "Para" ermittelt für das Intensitätsminimum die genauen Winkelpositionen von Kompenstaor (K_0) und Analysator (A_0). K_0 und A_0 werden aus den Meßdaten der N^2 -Stützstellen ($N = 5$) nach dem Prinzip der "mittleren quadratischen Abweichung" berechnet.

7.2.2. Programm "Dielec"

Mit Hilfe des Programms "Dielec" /212/ berechnen wir die dielektrischen Konstanten (ϵ' , ϵ'') der reinen Silber- und Goldfilme. Eingabedaten sind u. a. die ellipsometrischen Winkel $\bar{\Delta}$ und $\bar{\Psi}$, die mit Hilfe der Vierzonenmethode bestimmt werden.

7.2.3. Programm "Fourla"

Dem Programm "Fourla" liegt ein Vierschichtenmodell zugrunde. Die Reflexionskoeffizienten werden nach den bekannten Fresnelformeln berechnet. Die Dicke d und die dielektrische Funktion ϵ jeder einzelnen Schicht muß als bekannt vorausgesetzt werden, um den Phasenwinkel Δ sowie den Winkel ψ des Amplitudenverhältnisses zu bestimmen.

7.2.4. Programm "Trilay"

Mit Hilfe des Programms "Trilay" können wir Oberflächenrauigkeiten der Metallfilme nach dem EMA-Modell (Bruggeman-Theorie) simulieren. Zugleich ermöglicht das Programm die Berechnung der ellipsometrischen Winkel Δ und ψ , wenn raue Oberflächen mit Gas belegt werden.

7.2.5. Programm "Maxgar"

Mit Hilfe des Programms "Maxgar" können (anisotrope) Oberflächenrauigkeiten auf Metallfilmen nach dem Maxwell-Garnett-Modell simuliert werden ($d_2 = d - (1-f)d_1$). Weiterhin werden mit diesem Programm die ellipsometrischen Winkel Δ und ψ der koagulierten Filme berechnet ($d_1 = d/(1-f)$, vgl. Computer-ausdruck).

7.2.6. Programm "Tridru"

Dem Programm "Tridru" liegt ein Dreischichtenmodell zugrunde. Die dielektrischen Konstanten können mit Hilfe der Drude-Gleichungen aus den elektrischen Meßgrößen (z. B. aus dem spezifischen Widerstand der Filme) berechnet werden.

```

      program para
c
      real skt(10,10)
      real lamda,10,aa,ba,sw,p,aa,ba,aa,v
      real t20,t02,t11,t10,t01,t00,s0,s2,s4,denoval,a2,a3,a4,a5,a6
      real sigma,c1,gamma,ex,eny,epsi,beta,delta,psi,x0,y0
      integer n,i,j,nr
      character*80 head

c
      print*("(1)")
      nr=0

c
      einlesen der ueberschrift
c
      read 1000,head
1000 format (a)
      print 2000,head
2000 format (' ',a)
      print 3000
3000 format ('0',f8,'angle c',f8,'ferror c',f8,'angle a',f8,'ferror a',
16,'noise level',f2,'extinction',f2,'minimum i0',f3,'delta',f9,
2,'psi',f)
      print*
      print*
1 continue

c
      einlesen der daten
c
      read (*,*,end=2) aa,ba,sw,p,n
      nr=nr+1
      do 10 i=1,n
      read*,(skt(i,j),j=1,n)
10 continue

c
      transformation der anfangswerte
c
      xa=-sw/2.0*(n-1)
      ya=xa

c
      bestimmung der 6 koeffizienten
c
      t20=0.0
      t02=0.0
      t11=0.0
      t10=0.0
      t01=0.0
      t00=0.0
      do 11 i=1,n
      x=x+sw*(i-1)
      do 12 j=1,n
      y=y+sw*(j-1)
      t20=t20+(x**2)*skt(i,j)
      t02=t02+(y**2)*skt(i,j)
      t11=t11+(x*y)*skt(i,j)
      t10=t10+(x)*skt(i,j)

```

```

t01=t01+v*sl*t(1,j)
t00=t00+sl*t(1,j)
12 continue
11 continue
s0=n
s2=(sw**2)/(s0*(s0**2-1.0))*12.0
s4=s2*(3.0*s0**2-7.0)/(sw**2)*120.0

c
deno=s0*(s0*(s4*s0-s2*s2)
a1=(+20*s0*s0-t00*s2*s0)/deno
a2=(+02*s0*s0-t00*s0*s2)/deno
a3=(+11./s2)/s2
a4=(+10./s0)/s2
a5=(+01./s0)/s2
a6=(-+20*s0*s2-+02*s2*s0++00*(s0*s4+s2*s2))/deno

c
c berechnung des minimums
c
i0=(a5*a3-2.0*a2*a4)/(4.0*a1+a2-a3*a3)
i0=(a4*a3-2.0*a1+a5)/(4.0*a1+a2-a3*a3)
i0=a1*(i0*(i0+a2*(i0*(i0+a3*(i0*(i0+a4*(i0+a5*(i0+a6))))))

c
c fehler abschätzung
c
sigma=0.0
do 13 i=1,n
  i=i+sw*(i-1)
do 14 j=1,n
  j=j+sw*(j-1)
  sigma=sigma+(sl*t(1,j)-a1*(i-a2*(i-a3*(i-a4*(i-a5*(i-a6))))**2
14 continue
13 continue
sigma=sqrt(sigma/n**2-6.0)

c
c stromtauschen und extinktionsverhaeltnis gamma
c
c1=s0/(a1+a2*(a2+a5*s0**sigma
gamma=a6/a2

c
c fehler der winkelpositionen am minimum
c
er1=sigma/(4.0*a1+a2-a3*a3)*sqrt((16.0*a2**2*(i0**2+4.0*a3**2
1*(i0**2)/s0*(s0*s4-s2**2)/(a5+2.0*a3*(i0**2)/s2**2+(4.0*a2*a2
2+a3*a3)/s2/s0**2)
er1=sigma/(4.0*a1+a2-a3*a3)*sqrt((16.0*a1**2*(i0**2+4.0*a3**2
1*(i0**2)/s0*(s0*s4-s2**2)/(a4+2.0*a3*(i0**2)/s2**2+(4.0*a1*a1
2+a3*a3)/s2/s0**2)

c
c winkelpositionen am minimum
c
i0=(a4*(i0+sw/12.0*(n-1)
i0=(a4*(i0+sw/12.0*(n-1)

c
c berechnung der ellipsometrischen winkel
c

```

```

    epsi=0.0
    beta=0.0
    delta=0.0
    psi=0.0
    epsi=epsi+pi-90+90.0
    epsi=epsi*3.14159/180.0
    beta=beta+90.0-90.0
    beta=beta*3.14159/180.0
    p=p*3.14159/180.0
    delta=delta+atan(tan(2.0*epsi)/sin(2.0*beta))
    psi=psi+0.5*acos(cos(2.0*beta)*cos(2.0*epsi))
    psi=atan(tan(psi)*tan(p))
c
c      ausdrucken der ergebnisse
c
    print 4000,nn,x0,erx,x0,ery,dc1,gamma,10,delta,psi
4000 format ('0',i3.1x,+,10.5,2x,e15.6,3x,+,10.5,2x,e15.6,3x,+,12.5,
13x,+,10.5,3x,+,10.5)
    goto 1
2 continue
stop
end

```

```

program dielec (input,output,tape60=input,tape61=output)
c
c   determination of optical constants from experimental psi and delta
c
c   classical two layers model with glass substrate n2 and k2
c
  dimension a(20),+f(80,80)
  common phi0,lambda,n1,k1,n1i,k1i,n2,k2,psi,delta,tmin,e1,e2
  real lambda,n1,k1,n1i,k1i,n2,k2
  read (60,10) (a(i),i=1,20)
10 format (20a4)
  write (61,20) (a(i),i=1,20)
20 format (1h1,20a4)
  write (61,21)
21 format (1h0,"thickness(nm)",7x,"lambda",10x,"psi",7x,"delta",
  110x,"n1",10x,"k1",10x,"t-min",13x,"e1",10x,"e2")
c
c   heading of constants and initial values
c
1234 read (60,11) phi0,lambda,n1,k1i,n2,k2
  11 format (6f10.4)
  t+ = phi0 / 80.80 / 81
  81 read (60,12) d1,psi,delta
  12 format (3f10.5)
  do 111 i=1,1
    d1=d1+1.0
    call optcon (d1,+)
    write (61,22) d1,lambda,psi,delta,n1,k1,tmin,e1,e2
  22 format (1h0,+10.2,5x,+10.2,4x,3x,+10.4,7,2x,e10.4,20,3x,+10.4,+)
  111 continue
  go to 1234
  80 stop
end
subroutine optcon (d1,f)
c
c   determination of optical constants by layer model
c
  dimension +f(80,80)
  common phi0,lambda,n1,k1,n1i,k1i,n2,k2,psi,delta,tmin,e1,e2
  real lambda,n1,k1,n1i,k1i,n2,k2
  complex g1,g2,+1,+2,n1s,r1p,r2s,r2p,+1,+n1
  tmin=1.0
  nn=0
  kk=0
  n1=n1+0.001
  do 200 n=1,80
    n1=n1+0.002
    l1=l1+0.10
    do 300 l=1,80
      l1=l1+0.02
      g1=n1+1+0.0,0.1,0)
      g2=(n2+1.2*(0.0,1.0))/g1
      +1=cos(r+g1*g1-sin(phi0)+sin(phi0))/g1/cos(phi0)
      +2=cos(r+g1*g1+g2+g2-sin(phi0)+sin(phi0))/(g1*g1-sin(phi0)
      1*sin(phi0))/g2
    
```

```

x1=4.0*3.14159*d1*csqrt((g1*g1-sin(phi0)*sin(phi0))/lamda
r1s=(1.0-g1*f1)/(1.0+g1*f1)
r1p=(g1-f1)/(g1+f1)
r2s=(1.0-g2*f2)/(1.0+g2*f2)
r2p=(g2-f2)/(g2+f2)
fnk=(r1p+r2p*cexp(-x1*(0.0,1.0)))/(r1s+r2s*cexp(-x1*(0.0,1.0))+
1*(1.0+r1s*r2s*cexp(-x1*(0.0,1.0)))/(1.0+r1p*r2p*cexp(-x1
2*(0.0,1.0)))
re1=real(fnk)
ai1=aimag(fnk)
dps1=cabs(fnk)-tan(dps1)
ddel=ai1/re1-tan(deltai)

c
c      definition of f(n,k) dimensional functions
c
c      f(n,k)=abs(dps1)+abs(ddel)
c
c      minimum value selection
c
      if (fmin .lt. f(n,k)) go to 300
      fmin=f(n,k)
      nn=n
      kk=k
300 continue
200 continue

c
c      estimation of e1 and e2
c
      n1=n11-0.01+0.002**logat(nn)
      k1=k11-0.10+0.02**logat(kk)
      e1=n1*n1-k1*k1
      e2=2.0*n1*k1
      return
      end

```

```

program four1a
c
c   klassisches vienschichtenmodell
c
  real lamda
  complex a,r,p,rs,rpd,rsd,r1s,r1p,r2s,r2p,r3s,r3p
  complex r4p,r4s,rpt,rst
  complex e1,e2,e3,co1,co2,co3,x1,x2,x3,e4,co4
  complex eg,h
  complex b,c,r1,r2
  integer i
  character*80 head
  print '( "1" )'
  read 1000,head
1000 format (a)
  print 1001,head
1001 format ( ' ',a)
  print 2000
2000 format (1h0,4x,' lamda',7x,'d1',7x,'d2',13x,'e1',17x,'e2',13x,
1'delta',6x,'p=1')
c
  p1=3.14159
  e0=1.0
c
c   eingeabedaten
c
  read *.dm
  read *, lamda,d3,d2,phi0
  read 3001,e3
3001 format (2f10.5)
  read 3000,e2
3000 format (2f10.5)
  1 continue
  read (*,3002,end=2) eg
3002 format (2f10.5)
c
c   definition der variablen
c
  e4=2.16*(0.0,1.0)*0.0
  d1=dm
  deta=-0.1
  do 100 i=1,11
    deta=deta+0.1
    h=deta*(eg-1.0)/(eg+2.0)
    e1=(1.0+2.0*h)/(1.0-h)
c
c   berechnung der reflexionskoeffizienten
c
  co0=cos(phi0)
  co1=csqrt(1.0-e0/e1*sin(phi0)*sin(phi0))
  co2=csqrt(1.0-e0/e2*sin(phi0)*sin(phi0))
  co3=csqrt(1.0-e0/e3*sin(phi0)*sin(phi0))
  co4=csqrt(1.0-e0/e4*sin(phi0)*sin(phi0))
  x1=4.0*p1/landa*d1*csqrt(e1)*co1
  x2=4.0*p1/landa*d2*csqrt(e2)*co2

```

```

x3=4.*p1/lambda*d3*csqrt(e3)*co3
r1p=(csqrt(e1)*co0-co1)/(csqrt(e1)*co0+co1)
r1s=(co0-csqrt(e1)*co1)/(co0+csqrt(e1)*co1)
r2p=(csqrt(e2)*co1-csqrt(e1)*co2)/(csqrt(e2)*co1+csqrt(e1)*co2)
r2s=(csqrt(e1)*co1-csqrt(e2)*co2)/(csqrt(e1)*co1+csqrt(e2)*co2)
r3p=(csqrt(e3)*co2-csqrt(e2)*co3)/(csqrt(e3)*co2+csqrt(e2)*co3)
r3s=(csqrt(e2)*co2-csqrt(e3)*co3)/(csqrt(e2)*co2+csqrt(e3)*co3)
r4p=(csqrt(e4)*co3-csqrt(e3)*co4)/(csqrt(e4)*co3+csqrt(e3)*co4)
r4s=(csqrt(e3)*co3-csqrt(e4)*co4)/(csqrt(e3)*co3+csqrt(e4)*co4)
rpt=(r3p+r4p*cxp)/(0,0,1,0)*x3)/(1,0+r3p*r4p*cxp/(0,0,1,0)
1*x3)
rst=(r3s+r4s*cxp/(0,0,1,0)*x3)/(1,0+r3s*r4s*cxp/(0,0,1,0)
1*x3)
rpd=(r2p+rpt*cxp/(0,0,1,0)*x2)/(1,0+r2p*rpt*cxp/(0,0,1,0)
1*x2)
rsd=(r2s+rst*cxp/(0,0,1,0)*x2)/(1,0+r2s*rst*cxp/(0,0,1,0)
1*x2)
rp=(r1p+rpd*cxp/(0,0,1,0)*x1)/(1,0+r1p*rpd*cxp/(0,0,1,0)
1*x1)
rs=(r1s+rsd*cxp/(0,0,1,0)*x1)/(1,0+r1s*rsd*cxp/(0,0,1,0)
1*x1)
c
c      berechnung der ellipsometrischen winkel
c
q=rp/rs
qr=real(q)
qi=aimag(q)
delta=atan(qi/qr)
psi=atan(sqrt(qr*qr+qi*qi))
print 4000, lambda,d1,d2,e1,e2,delta,psi
4000 format (1h0,f10.2,f10.3,6+10.5)
100 continue
print *
goto 1
2 continue
stop
end

```

```

program trilay
c
c   klassisches dreischichtenmodell
c
real lamda
complex x,np,ns,npd,nsd,n1s,n1p,n2s,n2p,n3s,n3p
complex e1,e2,e3,co1,co2,co3,x1,x2,n1,n2
complex e11(0:10),b,c,er1,er2
character*80 head
print "(\"1\")"
read 1000,head
1000 format (a)
print 1001,head
1001 format (' ',a)
print 2000
2000 format (1h0,4x,'lamda',7x,'d1',7x,'d2',13x,'e1',17x,'e2',13x,
1'delta',6x,'psi')
c
pi=3.14159
e0=1.0
e3=2.16-(0.0+1.0)*0.0
c
read 2999,e2
2999 format (2+10.5)
read *, lamda,phi0,d
1 continue
read (*,3000,end=2) (e11(j),j=0,1)
3000 format (4+10.5)
c
d1=0.0
do 100 i=1,5
d1=d1+0.2
f=-0.01
do 111 n=1,101
f=f+0.01
d2=d-(1.0-f)*d1
do 112 j=0,1
a=-2.0
b=3.0*f*e11(j)-3.0*f*e2+2.0*e2-e11(j)
c=e11(j)*e2
er1=(-b+csqrt(b*b-4.0*a*c))/2.0/a
er2=(-b-csqrt(b*b-4.0*a*c))/2.0/a
if (aimag(er1) .lt. 0.0) then
e1=er1
else
e1=er2
endif
di+=1.0-f
if (di+f .lt. 0.0001) then
e1=e11(j)
else
e1=e1
endif
co0=cos(phi0)
co1=csqrt(1.0-e0,e1*sin(phi0)*sin(phi0))

```

```

co2=csqrt(1.0-e0/e2*sin(phi0)*sin(phi0))
co3=csqrt(1.0-e0/e3*sin(phi0)*sin(phi0))
x1=4.0*pi/lambda*d1*csqrt(e1)*co1
x2=4.0*pi/lambda*d2*csqrt(e2)*co2
r1p=(csqrt(e1)*co0-co1)/(csqrt(e1)*co0+co1)
r1s=(co0-csqrt(e1)*co1)/(co0+csqrt(e1)*co1)
r2p=(csqrt(e2)*co1-csqrt(e1)*co2)/(csqrt(e2)*co1+csqrt(e1)*co2)
r2s=(csqrt(e1)*co1-csqrt(e2)*co2)/(csqrt(e1)*co1+csqrt(e2)*co2)
r3p=(csqrt(e3)*co2-csqrt(e2)*co3)/(csqrt(e3)*co2+csqrt(e2)*co3)
r3s=(csqrt(e2)*co2-csqrt(e3)*co3)/(csqrt(e2)*co2+csqrt(e3)*co3)
rpd=(r2p+r3p*cexp(-(0.0,1.0)*x2))/(1.0+r2p*r3p*cexp(-(0.0,1.0)*
1x2))
nsd=(r2s+r3s*cexp(-(0.0,1.0)*x2))/(1.0+r2s*r3s*cexp(-(0.0,1.0)*
1x2))
rp=(r1p+rpd*cexp(-(0.0,1.0)*x1))/(1.0+r1p*rpd*cexp(-(0.0,1.0)*
1x1))
ns=(r1s+nsd*cexp(-(0.0,1.0)*x1))/(1.0+r1s*nsd*cexp(-(0.0,1.0)*
1x1))
c
q=rp/ns
qr=real(q)
qi=aimag(q)
de lta=atan(qi/qr)
psi=atan(csqrt(qr)*qr+qi*qi)
print 4000,lambda,d1,d2,e1,e2,de lta,psi
4000 format ('1h0.f10.2,2+10.3,6+10.5')
112 continue
111 continue
100 continue
print *
goto 1
2 continue
stop
end

```

```

c      program margar
c
c      klassisches 3-schichtenmodell
c      mit isotroper,anisotroper uebergangsschicht
c
      real lamda,1
      real 11,12,13
      complex q,r,p,rs,rpd,rsd,r1s,r1p,r2s,r2p,r3s,r3p
      complex e1,e1v,e1z,e2,e3,co2,co3,x1s,x1p,x2
      complex e0,eg,h
      complex alpha
      character*80 head
      print '( "1" )'
      read 1000,head
1000 format (a)
      print 1001,head
1001 format (' ',a)
      print 2000
2000 format ('1h0.4','lamda',7x,'d1',7x,'d2',13x,'e1v',16x,'e1z',17x,
1'e2',13x,'delt1s',6x,'ps1')
c
      p1=3.14159
      e0=1.0+0.0i,1.0+0.0i
      e3=2.16+0.0i,1.0+0.0i
c
      read 3000,e2,eg
3000 format (4f10.5)
      read *,lamda,phi0,d
1 continue
      read (*,*,end=2) 11,12,13
c
      f=-0.01
      do 100 i=1,100
      f=+0.01
      d1=d+1.0+0i
      d2=0.0
      alpha=1.0/3.0*(e2-eg)/(eg+11*(e2-eg)/(eg+12*(e2-eg)
1+(e2-eg)/(eg+13*(e2-eg)))
      e1=eg*(1.0+2.0/3.0*(1.0-f)*alpha)/(1.0-1.0/3.0*(1.0-f)*alpha)
      e1v=e1
      e1z=e1
c
      co0=cos(phi0)
      co2=csqrt(1.0-e0/e2*sin(phi0)*sin(phi0))
      co3=csqrt(1.0-e0/e3*sin(phi0)*sin(phi0))
      ip=4.0*pi/lamda*d1*csqrt(e1x)/(csqrt(e1z)+
1csqrt(e1z-e0*sin(phi0)*sin(phi0)))
      i1s=4.0*pi/lamda*d1*csqrt(e1v-e0*sin(phi0)*sin(phi0))
      i2=4.0*pi/lamda*d2*csqrt(e2/co2)
      r1p=csqrt(e1x)/(csqrt(e1z)*co0-csqrt(e0)*csqrt(e1z-e0*sin(phi0)*
1sin(phi0)))/(csqrt(e1x)*csqrt(e1z)*co0+csqrt(e0)*
2csqrt(e1z-e0*sin(phi0)*sin(phi0)))
      r1s=csqrt(e0)/(co0-csqrt(e1v-e0*sin(phi0)*sin(phi0)))/(csqrt(e0)*
1co0+csqrt(e1v-e0*sin(phi0)*sin(phi0)))
      r2p=-csqrt(e1x)/(csqrt(e1z)*co2+csqrt(e2)*csqrt(e1z-e0*sin(phi0)*

```

```

1sin(phi0))/((csqrt(e1x)*csqrt(e1z)*co2+csqrt(e2)*csqrt(e1z-e0*
2sin(phi0)*sin(phi0)))
r2s=(-csqrt(e2)*co2+csqrt(e1-e0*sin(phi0)*sin(phi0)))/csqrt(e2)
1*co2+csqrt(e1-e0*sin(phi0)*sin(phi0))
r3p=(csqrt(e3)*co2-csqrt(e2)*co3)/csqrt(e3)*co2+csqrt(e2)*co3
r3s=(csqrt(e2)*co2-csqrt(e3)*co3)/csqrt(e2)*co2+csqrt(e3)*co3
rpd=(r2p+r3p*cxp(-(0.0,1.0)**2))/(1.0+r2p*r3p*cxp(-(0.0,1.0)**
1x2))
rpd=(r2s+r3s*cxp(-(0.0,1.0)**2))/(1.0+r2s*r3s*cxp(-(0.0,1.0)**
1x2))
rp=(r1p+rpd*cxp(-(0.0,1.0)**1p))/(1.0+r1p*rpd*cxp(-(0.0,1.0)**
1x1p))
rs=(r1s+rpd*cxp(-(0.0,1.0)**1s))/(1.0+r1s*rpd*cxp(-(0.0,1.0)**
1x1s))

```

c

```

qr=rp/rs
qr=real(qr)
qi=aimag(qr)
delts=atan(qi/qr)
ps1=atan(sqrt(qr*qr+qi*qi))
print 4000, lamda,d1,d2,e1x,e1z,e2,delts,ps1
4000 format (1h0,+10.2,+2+10.3,+8+10.5)
100 continue
print *
goto 1
2 continue
stop
end

```

```

c      program tridru
c
c      klassisches dreischichtenmodell
c      mit erweiterter drude-theorie (anomaler skinneffekt)
c
      real lambda,wp(2),tau0(2),tauee(2),taup(2),lop(2),hkt
      complex x,np,rs,npd,nsd,ris,r1p,r2s,r2p,r3s,r3p
      complex e0,e1,e2,e3,col,co2,co3, 1.,*2
      character*80 head
      print *, " "
      read 1000, head
1000 format (a)
      print 1001, head
1001 format (' ' /a)
      print 2000
2000 format ('0',4x,'d',7x,'d2',5x,'w',4x,'wp1',3x,'wp2',3x,
1'top1',2x,'top2',10x,'e1',18x,'e2',12x,'delta',5x,'psi')
c
      pi=3.14159
      e0=1.0+0.0i+0.0*0.0
      e3=2.16+0.0i+0.0*0.0
      eb=1.5
c
c      frequenzen und zeiten sind in e14-einheiten angegeben
c
      read (*,*) (wp(i), i=1,2)
      read*, hkt
1 continue
      read (*,*,end=2) rho0
      read*, lambda,ds,phi0,d
c
      m=2.0*pi*2.998*1000./lambda
      do 100 i=1,2
          tau0(i)=m*pi*(wp(i)+rho0/4.0/pi)*9990.0
          tauee(i)=m*pi*(1.+1.0/hkt*(wp(i)**2+1.0+(hkt/2.0/pi*w)**2))
          taup(i)=1.0/(tau0(i)+tauee(i))
          lop(i)=taup(i)*13.9
100 continue
c
      d1=0.0
      do 111 i=1,5
          d1=d1+0.2
          d2=d-d1
          p=1.1
          do 222 j=1,11
              p=p-0.1
              e1=1.0+wp(1)*wp(1)+taup(1)+taup(1)+1.0+w*taup(1)+taup(1)+
1-0.0i+1.0i+wp(1)+wp(1)+taup(1)+w*1.0+w*taup(1)+taup(1)+*
2-1.0+0.375*1.0-p*lop(1)/ds*1.0-w*wp(1)**2**1.5)
              e1=e1+eb
              e2=1.0+wp(2)*wp(2)+taup(2)+taup(2)+1.0+w*taup(2)+taup(2)+
1-0.0i+1.0i*wp(2)*wp(2)+taup(2)+w*1.0+w*taup(2)+taup(2)+*
2-1.0+0.375*1.0-p*lop(2)/ds*1.0-w*wp(2)**2**1.5)
              e2=e2+eb
              co0=cos(phi0)

```

```

co1=csqrt(1.0-e0/e1*sin(phi0)*sin(phi0))
co2=csqrt(1.0-e0/e2*sin(phi0)*sin(phi0))
co3=csqrt(1.0-e0/e3*sin(phi0)*sin(phi0))
x1=4.0*pi/landa*d1*csqrt(e1)*co1
x2=4.0*pi/landa*d2*csqrt(e2)*co2
r1p=(csqrt(e1)*co0-co1)/(csqrt(e1)*co0+co1)
r1s=(co0-cssqrt(e1)*co1)/(co0+csqrt(e1)*co1)
r2p=(csqrt(e2)*co1-cssqrt(e1)*co2)/(csqrt(e2)*co1+csqrt(e1)*co2)
r2s=(csqrt(e1)*co1-cssqrt(e2)*co2)/(csqrt(e1)*co1+csqrt(e2)*co2)
r3p=(csqrt(e3)*co2-cssqrt(e2)*co3)/(csqrt(e3)*co2+csqrt(e2)*co3)
r3s=(csqrt(e2)*co2-cssqrt(e3)*co3)/(csqrt(e2)*co2+csqrt(e3)*co3)
npd=(r2p+r3p*cexp(-i*0.0,1.0)*x2)/(1.0+r2p*r3p*cexp(-i*0.0,1.0)*
1*x2)
nsd=(r2s+r3s*cexp(-i*0.0,1.0)*x2)/(1.0+r2s*r3s*cexp(-i*0.0,1.0)*
1*x2)
np=(r1p+npd*cexp(-i*0.0,1.0)*x1)/(1.0+r1p*npd*cexp(-i*0.0,1.0)*
1*x1)
ns=(r1s+nsd*cexp(-i*0.0,1.0)*x1)/(1.0+r1s*nsd*cexp(-i*0.0,1.0)*
1*x1)
c
q=mp/rs
qr=real(q)
qi=aimag(q)
dlt=atan(qi/qr)
psi=atan(sqrt(qr*qr+qi*qi))
print 3000, d,d2,wp(1),wp(2),tauop(1),tauop(2),e1,e2,dlt,psi
3000 format ('0',2(f8.2),2(f6.2),2(f5.1),2(f6.2),4(f10.4),2(f10.5))
222 continue
111 continue
print*
goto 1
2 continue
stop
end

```

Literaturverzeichnis

1. P. Drude, Ann. Physik 272 (1889) 532.
2. A. B. Winterbottom, Optical Studies of Metal Surfaces, The Royal Scientific Society Report No. 1, 1955, herausgegeben von F. Bruns, Trondheim, Norwegen.
3. R. J. Archer und G. W. Gobeli, J. Phys. Chem. Solids 26 (1965) 343.
4. G. A. Bootsma und F. Meyer, Surface Sci. 14 (1969) 52.
5. F. Meyer, Surface Sci. 56 (1976) 37.
6. R. F. Steiger, J. M. Morabito, G. A. Somorjai und R. H. Muller, Surface Sci. 14 (1969) 279.
7. R. E. Hummel, Optische Eigenschaften von Metallen und Legierungen (Springer-Verlag, Berlin, 1971).
8. F. Abelès, "Optical Properties of Solids", North Holland Amsterdam 1972, S. 93.
9. D. E. Aspnes, Optical Properties of Thin Films, Fifth International Thin Films Congress, Herzlia, Israel.
10. C. A. Fenstermaker und F. L. McCrackin, Surface Sci. 16 (1969) 85.
11. X. E. Verykios, F. P. Stein und R. W. Coughlin, Catal. Rev. Sci. Eng. 22(2) (1980) 197.
12. C. I. Campbell und M. T. Paffett, Surface Sci. 139 (1984) 396.
13. C. Backx, C. P. M. De Groot und P. Biloen, Surface Sci. 104 (1981) 300.
14. M. A. Barteau und R. J. Madix, Chem. Phys. Letters 97 (1983) 85.
15. G. Rovida, F. Pratesi, M. Maglietta und E. Ferroni, Surface Sci. 43 (1974) 230.
16. H. A. Engelhardt und D. Menzel, Surface Sci. 57 (1976) 591.
17. K. Kempa, F. Forstmann, R. Kötz und B. E. Hayden, Surface Sci. 118 (1982) 649.
18. H. Albers, W. J. J. Van der Wal und G. A. Bootsma, Surface Sci. 68 (1977) 47.
19. I. G. Murgulescu und N. I. Ionescu, Thin Solid Films 7 (1971) 355.
20. M. Watanabe und P. Wißmann, Conférence Internationale sur Ellipsométrie et autres Méthodes Optiques pour l'Analyse des Surfaces et Films Minces, Paris, 1983.
21. B. A. Sexton und R. J. Madix, Chem. Phys. Letters 76 (1980) 294.
22. E. Schmiedl, Dissertation, Universität Erlangen, 1983.
23. L. Imre, Ber. Bunsenges. 74 (1970) 220.

24. D'Ans Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker,
Band I, 3. Aufl., Springer-Verlag Berlin 1970, S. 914.
25. C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik,
5. verbesserte Auflage 1980, Oldenbourg Verlag München-Wien.
26. K. L. Chopra, Thin Film Phenomena (McGraw-Hill, New York, 1969).
27. A. N. Gerritsen, in: Handbuch der Physik, Band 29,
Ed. S. Flügge (Springer, Berlin, 1956).
28. G. Wedler, Chemisorption: An Experimental Approach
(Butterworths, London, 1976).
29. Firma B. Halle, private Mitteilung.
30. U. Merkt, Dissertation, Universität Erlangen, 1978.
31. F. L. McCrackin, E. Passaglia, R. R. Stromberg und H. L. Steinberg,
J. Res. Natl. Bur. Std. A 67 (1963) 363.
32. Handbuch Ellipsometer, Firma Rudolph Research U.S.A.
33. M. Born, Optik, 3. Aufl. (Springer, Berlin, 1972).
34. F. Mattosi, in: Bergmann-Schäfer, Band 3 Optik
(Walter de Gruyter, Berlin, 1972).
35. R. M. A. Azzam und N. M. Bashara, Ellipsometry and Polarized Light
(North Holland, Amsterdam, 1977).
36. A. Rothen, General Theory and Operating Instructions for the Ellipsometer,
(O. C. Rudolph & Sons, Inc., 1958).
37. H. G. Jerrard, J. Opt. Soc. Am. 42 (1952) 159.
38. S. Ritz, Dissertation, Universität Erlangen, 1975.
39. U. Merkt und P. Wißmann, Surface Sci. 96 (1980) 529.
40. U. Merkt, Applied Optics 20 (1981) 307.
41. H. Wolter, in: Handbuch der Physik, Band 24,
Ed. S. Flügge (Springer, Berlin, 1956).
42. H. Mayer, Physik dünner Schichten, Teil 1
(Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1950).
43. P. Drude, Ann. Phys. Chem. 39 (1890) 481.
44. A. W. Crook, J. Opt. Soc. Am. 38 (1948) 954.
45. F. Meyer, E. E. De Kluizenaar und G. A. Bootsma,
Surface Sci. 27 (1971) 88.
46. D'Ans Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker,
Band I, 3. Aufl., Springer-Verlag Berlin 1970, S. 838;
Band III, S. 292.
47. L. Lorenz, Ann. Phys. Chim. (Leipzig) 11 (1880) 70.
48. H. A. Lorentz, Theory of Electrons, 2. Aufl. (Teubner, Leipzig, 1916).

49. D. E. Aspnes, Thin Solid Films 89 (1982) 249.
50. J. C. Maxwell-Garnett, Philos. Trans. R. Soc. London 203 (1904) 385;
205 (1906) 237.
51. L. Genzel und T. P. Martin, Surface Sci. 34 (1973) 33.
52. J. P. Marton und E. C. Chan, J. Appl. Physics 45 (1974) 5008.
53. D. Stroud, Phys. Rev. B 12 (1975) 3368.
54. J. I. Gittleman und B. Abeles, Phys. Rev. B 15 (1977) 3273.
55. R. W. Cohen, G. D. Cody, M. D. Coutts und B. Abeles,
Phys. Rev. B 8 (1973) 3689.
56. F. L. Galeener, Phys. Rev. 27 (1971) 421; 27 (1971) 1716.
57. D. E. Aspnes, E. Kinsbron und D. D. Bacon, Phys. Rev. B 21 (1980) 3290.
58. D. A. G. Bruggeman, Ann. Physik (Leipzig) 24 (1935) 636.
59. R. Landauer, J. Appl. Phys. 23 (1952) 779.
60. C. G. Granqvist und O. Hunderi, Phys. Rev. B 16 (1977) 3513.
61. D. E. Aspnes, SPIE Proceedings 276 (1981) 188.
62. F. Abelès, 48. Physikertagung Münster, 1984.
63. D. E. Aspnes, J. B. Theeten und F. Hottier, Phys. Rev. B 20 (1979) 3292.
64. P. Wißmann, Springer Tracts in Modern Physics 77 (1975) 1.
65. E. C. Chan und J. P. Marton, J. Appl. Physics 45 (1974) 5004.
66. A. Sommerfeld und H. Bethe, Elektronentheorie der Metalle
(Springer, Berlin, 1967).
67. N. F. Mott und J. Jones, The Theory of the Properties of Metals
and Alloys (Dover Publ., New York, 1958).
68. K. Fuchs, Proc. Cambridge Phil. Soc. 34 (1938) 100.
69. E. H. Sondheimer, Adv. Physics 1 (1952) 1.
70. P. Wißmann, Z. Phys., Chem. (Frankfurt) 71 (1970) 394.
71. R. Nossek, in: H. Mayer und R. Niedermayer (Herausgeber): Grundprobleme
der Physik dünner Schichten. Proc. Intern. Symposium Clausthal-Göttingen
1964. Göttingen: Vandenhoeck und Ruprecht, 1965, S. 550.
72. P. B. Johnson und R. W. Christy, Phys. Rev. B 6 (1972) 4370.
73. M. H. Cohen, Phil. Mag. 3 (1958) 762.
74. M. Watanabe und P. Wißmann, Surface Sci. 138 (1984) 95.
75. F. H. P. M. Habraken, O. L. J. Gijzeman und G. A. Bootsma,
Surface Sci. 96 (1980) 482.
76. M.-L. Thèye, Phys. Rev. B 2 (1970) 3060.
77. R. N. Gurzhi, Soviet Phys.-JETP 8 (1959) 673;
R. N. Gurzhi und G. P. Motulevich, Soviet Phys.-JETP 24 (1967) 818.

78. R. N. Gurzhi, M. Y. Azbel, Hao Pai Lin,
Fiz. Tverd. Tela 15 (1963) 759 [Soviet Phys. Solid State 5 (1963) 554].
79. H. Ehrenreich und H. R. Philipp, Phys. Rev. 128 (1962) 1622.
80. S. R. Nagel und S. E. Schnatterly, Phys. Rev. B 9 (1974) 1299.
81. P. Drude, Physik Z. 1 (1900) 161.
82. S. Roberts, Phys. Rev. 114 (1959) 104.
83. S. Roberts, Phys. Rev. 118 (1960) 1509.
84. H. E. Bennett et al., Phys. Rev. 165 (1968) 755.
85. M.-L. Thèye, Phys. Letters 25A (1967) 764.
86. M. Watanabe, Surface Sci. 34 (1973) 759.
87. R. Kötz, B. E. Hayden, E. Schweizer, A. M. Bradshaw,
Surface Sci. 117 (1982) 331.
88. R. Kötz, D. M. Kolb und F. Forstmann, Surface Sci. 91 (1980) 489.
89. M. Anderegg, B. Feuerbacher und B. Fitton, Phys. Rev. Letters 27 (1971) 1565.
90. A. R. Melnyk und M. J. Harrison, Phys. Rev. B 2 (1970) 835.
91. F. Abelès und T. Lopez-Rios, Surface Sci. 96 (1980) 32.
92. K.-H. Häupl, Dissertation, Universität-Erlangen, 1984.
93. W. Fischer und P. Wißmann, Z. Naturforsch. A 31 (1976) 190.
94. P. Wißmann und H. Zitzmann, Vakuumtechnik 31 (1982) 195.
95. F. Warkusz in: Progress in Surface Science (S. G. Davison, Hrsg.)
Vol. 10 (1980) S. 356 ff.
96. K.-H. Häupl, Diplomarbeit, Universität Erlangen, 1982.
97. F. R. L. Schoening, J. N. van Nickerk und R. A. W. Haul,
Proc. Phys. Soc. B 65 (1952) 528.
98. F. W. Jones, Proc. Roy. Soc. London 166 (1938) 16.
99. L. Alexander, J. Appl. Physics 25 (1954) 155.
100. R. W. Vook in: Epitaxial Growth Part A (J. W. Matthews, Hrsg.),
Academic Press London 1975, S. 339 ff.
101. M. v. Heimendahl, Einführung in die Elektronenmikroskopie
(Vieweg Verlag, Braunschweig, 1970).
102. A. Seeger, in S. Flüge (Hrsg.): Handbook of Physics (Springer, Berlin,
1955) Vol. 7, S. 427.
103. P. Rudolf, Dissertation, Universität Erlangen, 1976.
104. Y. Namba, Japan. J. Appl. Phys. 9 (1970) 1326.
105. G. Fischer, H. Hoffmann und J. Vancea, Phys. Rev. B 22 (1980) 6065.
106. H. Hoffmann und J. Vancea, Thin Solid Films 85 (1981) 147.
107. H.-U. Finzel und P. Wißmann, Thin Solid Films, eingereicht.
108. G. P. Pells und M. Shiga, J. Phys. C (Solid State Phys.) 2 (1969) 1835.

109. G. P. Pells, private Mitteilung.
110. L. G. Schulz, J. Opt. Soc. Am. 44 (1954) 357.
111. H. Albers, J. M. M. Droog und G. A. Bootsma, Surface Sci. 64 (1977) 1.
112. U. Kreibig, Solid State Commun. 28 (1978) 767.
113. U. Kreibig, J. Phys. F: Metal Physics 4 (1974) 3607.
114. K. L. Chopra und S. K. Bahl, J. Appl. Physics 38 (1967) 3607.
115. R. P. Messmer, S. K. Knudson, K. H. Johnson, J. B. Diamond und C. Y. Yang, Phys. Rev. B 13 (1976) 1396.
116. J. Hodgson, J. Phys. Chem. Solids 29 (1968) 2175.
117. E. Schmiedl, M. Watanabe, P. Wißmann und E. Wittmann, Applied Physics A 35 (1984) 13.
118. loc. cit /26/, S. 369.
119. G. Quentel, J. M. Rickard und P. Kern, Surface Sci. 50 (1975) 343.
120. A. J. Bennett und D. Penn, Phys. Rev. B 11 (1975) 3644.
121. H. Albers, W. J. J. Van der Wal, O. L. J. Gijzeman und G. A. Bootsma, Surface Sci. 77 (1978) 1.
122. E. Fromm und O. Mayer, Surface Sci. 74 (1978) 259.
123. A. W. Czanderna, Thin Solid Films 12 (1972) S21.
124. P. A. Kilty, N. C. Rol und W. M. H. Sachtler, in: 5th Intern. Congr. Catalysis, Miami (1972), S. 929.
125. R. C. O'Handley und D. K. Burge, Surface Sci. 48 (1975) 214.
126. W. H. Weber, Phys. Rev. Letters 39 (1977) 153.
127. F. Forstmann und H. Stenschke, Phys. Rev. B 17 (1978) 1489.
128. R. H. Müller und C. G. Smith, Surface Sci. 96 (1980) 375.
129. R. Kötz und B. E. Hayden, Surface Sci. 135 (1983) 374.
130. J. L. Gland, B. A. Sexton und G. B. Fisher, Surface Sci. 95 (1980) 587.
131. C. Backx, C. P. M. De Groot, P. Biloen und W. M. H. Sachtler, Surface Sci. 128 (1983) 81.
132. M. Bowker, M. A. Barteau und R. J. Madix, Surface Sci. 92 (1980) 528.
133. M. A. Barteau, M. Bowker und R. J. Madix, Surface Sci. 94 (1980) 303.
134. M. A. Barteau und R. J. Madix, Surface Sci. 97 (1980) 101.
135. J. Eickmans und A. Otto, Surface Sci., 1984, im Druck.
136. K. C. Prince, G. Paolucci, A. M. Bradshaw, K. Horn und C. Mariani, Vacuum 33 (1983) 867.
137. P. Hofmann, K. Horn, A. M. Bradshaw und K. Jacobi, Surface Sci. 82 (1979) L610.
138. K. Osafune und K. Kimura, Chem. Phys. Letters 25 (1974) 47.
139. J. Eickmans, A. Goldmann und A. Otto, Surface Sci. 127 (1983) 153.

140. C. Pettenkofer, I. Pockrand und A. Otto, J. Physique 44 (1983) C10-463.
141. C. Benndorf, M. Franck und F. Thieme, Surface Sci. 128 (1983) 417.
142. K. C. Prince und A. M. Bradshaw, Surface Sci. 126 (1983) 49.
143. R. B. Clarkson und A. C. Cirillo, Jr., J. Catalysis 33 (1974) 392.
144. R. Haul, G. Neubauer, D. Fischer, D. Hoge und U. Zeeck,
in: Proceedings 8th Intern. Congr. Catalysis, Berlin (West), 1984,
Vol. III, S. 265.
145. I. E. Wachs und S. R. Kelemen, J. Catalysis 68 (1981) 213.
146. W. Heiland, F. Iberl, E. Taglauer und D. Menzel,
Surface Sci. 53 (1975) 383.
147. G. Rovida und F. Pratesi, Surface Sci. 52 (1975) 542.
148. F. H. P. M. Habraken, E. Ph. Kieffer und G. A. Bootsma,
Surface Sci. 83 (1979) 45.
149. T. E. Felter, W. H. Weinberg, P. A. Zhdan und G. K. Boreskov,
Surface Sci. 97 (1980) L313.
150. E. Schmiedl, P. Wißmann und E. Wittmann, Surface Sci. 135 (1983) 341.
151. J. R. McDonald und C. A. Barlow, Surface Sci. 4 (1966) 381.
152. C. M. A. M. Mesters, Dissertation, Universität Utrecht, 1984.
153. C. Backx, C. P. M. De Groot und P. Biloen,
Appl. Surface Sci. 6 (1980) 256.
154. H. Steininger, H. Ibach und S. Lehwald, Surface Sci. 117 (1982) 685.
155. L. L. Kesmodel und J. A. Gates, Surface Sci. 111 (1981) L747.
156. I. Pockrand, Surface Sci. 126 (1983) 192.
157. G. Rovida, F. Pratesi und E. Ferroni,
Appl. Surface Sci. 5 (1980) 121.
158. I. E. Wachs und S. R. Kelemen,
in: Proc. 7th Intern. Congr. Catalysis, Tokyo, 1980, S. 682.
159. J. G. Norman, Jr., Inorganic Chemistry 16 (1977) 1328.
160. C. F. McConville, C. Sommerton und D. P. Woodruff,
Surface Sci. 139 (1984) 75.
161. S. Å. Lindgren, J. Paul und L. Walldén, Chem. Phys. Letters 84 (1981) 487.
162. H.-J. Freund, private Mitteilung.
163. T. E. Felter, W. H. Weinberg, G. Ya. Castushkina, A. I. Boronin,
P. A. Zhdan und G. K. Boreskov, Surface Sci. 118 (1982) 369.
164. G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie,
Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1982.
165. W. Littmann, Dissertation, Universität Hannover, 1977.
166. E. L. Force und A. T. Bell, J. Catalysis 40 (1975) 356.

167. H. Buck, Diplomarbeit, Universität Erlangen, 1984.
168. M. Klaua und T. E. Madey, Surface Sci. 136 (1984) 242.
169. S. V. Gerei, K. M. Kholyavenko und M. Y. Rubanik, Ukrain. Khim. Zh. 31 (1965) 449.
170. D. Fischer, Dissertation, Universität Hannover, 1977.
171. M. A. Barteau und R. J. Madix, Surface Sci. 103 (1981) L171.
172. W. M. H. Sachtler, C. Backx und R. A. Van Santen, Catalysis Rev. Sci. Eng. 23(1&2) (1981) 127.
173. Sh. L. Guseinov, T. T. Frokima, L. A. Vasilevich, A. K. Avetisov und A. I. Gel'bshtein, Kinet. Catal. 18(6) (1977) 1188.
174. N. W. Cant und W. K. Hall, J. Catalysis 52 (1978) 81.
175. J. C. Wu und P. Harriott, J. Catalysis 39 (1975) 395.
176. R. Haul, D. Hoge, G. Neubauer und U. Zeeck, Surface Sci. 122 (1982) L622.
177. V. N. Korchak und I. I. Tret'yakov, Kinet. Catal. 18 (1977) 141.
178. F. Meyer und G. A. Bootsma, Philips Research Laboratories, Eindhoven, Niederlande.
179. T. Smith, Surface Sci. 56 (1976) 252.
180. B. R. Cooper, H. Ehrenreich und H. R. Philipp, Phys. Rev. 138 (1965) A494.
181. A. G. Daglish und D. D. Eley, Proc. Intern. Congr. Catalysis (Paris), 2 (1961) 1615.
182. J. Bagg und L. Bruce, J. Catalysis 2 (1963) 93.
183. D. M. Kolb und J. D. E. McIntyre, Surface Sci. 28 (1971) 321.
184. P. Légaré, L. Hilaire, M. Sotto und G. Maire, Surface Sci. 91 (1980) 175.
185. M. E. Schrader, Surface Sci. 78 (1978) L227.
186. D. D. Eley und P. B. Moore, Surface Sci. 76 (1978) L599.
187. T. Fukushima, S. Galvagno und G. Parravano, J. Catalysis 57 (1979) 177.
188. P. C. Richardson und D. R. Rossington, J. Catalysis 20 (1970) 420.
189. N. D. S. Canning, D. Outka und R. J. Madix, Surface Sci. 141 (1984) 240.
190. J. J. Pireaux, M. Chtaib, J. P. Delrue, P. A. Thiry, M. Liehr und R. Caudano, Surface Sci. 141 (1984) 211.
191. J. J. Pireaux, M. Liehr, P.A. Thiry, J. P. Delrue und R. Caudano, Surface Sci. 141 (1984) 221.
192. R. R. Ford und J. Pritchard, Chem. Commun. 1968, 362.
193. B. M. W. Trapnell, Proc. Roy. Soc. A 218 (1953) 566.
194. P. E. C. Franken und V. Ponc, Surface Sci. 53 (1975) 341.
195. M. A. Chesters und G. A. Somorjai, Surface Sci. 52 (1975) 21.

196. J. W. Woodward, R. G. Lindgren und W. H. Corcoran,
J. Catalysis 25 (1972) 292.
197. G. Manara und G. Parravano, J. Catalysis 23 (1971) 379.
198. G. V. Geenen, H. J. Boss und G. T. Pott, J. Catalysis 77 (1982) 499.
199. R. Suhrmann und W. Berndt, Z. Physik 115 (1940) 17.
200. G. Wedler, F. J. Bröcker, H. G. Kock und Chr. Wölfling, Grundprobleme
der Physik dünner Schichten, Proc. Intern. Symp. Clausthal, 1966, S. 566.
201. S. K. Sharma und J. Spitz, Thin Solid Films 65 (1980) 339.
202. S. K. Sharma und J. Spitz, Thin Solid Films 56 (1979) L17.
203. S. K. Sharma und J. Spitz, Thin Solid Films 61 (1979) L13.
204. D. N. Jarrett und L. Ward, J. Phys. D: Appl. Physics 9 (1976) 1515.
205. E. Kramp, Dissertation, TU Hannover, 1966.
206. H. Geiger, Dissertation, Universität Erlangen, 1979.
207. D. Bedeaux und J. Vlieger, Thin Solid Films 102 (1983) 265.
208. T. Yamaguchi, M. Ogawa, H. Takahashi, N. Saito und E. Anno,
Surface Sci. 129 (1983) 232;
T. Yamaguchi, M. T. Takiguchi, S. Fujioka, H. Takahashi und E. Anno,
Surface Sci. 138 (1984) 449.
209. S. Norrman, I. Andersson, C. G. Granqvist und O. Hunderi,
Phys. Rev. B 18 (1978) 674.
210. C. G. Granqvist und O. Hunderi, Phys. Rev. B 18 (1978) 2897.
211. A. W. Czanderna, O. Frank und W. A. Schmidt, Surface Sci. 38 (1973) 129.
212. M. Watanabe, private Mitteilung.

LEBENS LAUF

Name	Eberhard Roland Wittmann
Geburtstag, Geburtsort	14. Januar 1955 in Weissenbrunn am Forst
Familienstand	ledig
Schul Ausbildung	
1961 - 1966	Volksschule, Grub am Forst
1966 - 1975	mathematisch-naturwissenschaftliches Gymnasium, Coburg
Juni 1975	Reifeprüfung
Wehrdienst	
Juli 1975 - September 1976	Grundwehrdienst
Hochschulausbildung	
1976 - 1980	Studium der Fachrichtung Chemie
Oktober 1976	Immatrikulation an der Julius-Maximilians Universität Würzburg
November 1978	Diplom-Vorprüfung
Dezember 1980	Diplom-Hauptprüfung, mündlicher Teil
Februar 1981 - Januar 1982	Anfertigung der Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. F. W. Schneider
Mai 1982	Beginn der Arbeiten zur vorliegenden Dissertation am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Wißmann
seit Oktober 1982	wissenschaftlicher Mitarbeiter im Rahmen eines DFG-Forschungsvorhabens

